

## PRINTING OF ELECTRONIC CIRCUITS AND COMPONENTS

特許公報番号 JP2002523892T

公報発行日 2002-07-30

発明者:

出願人

分類:

一国際:

H01C17/06; C23C18/16; H01F17/00; H01G4/33;  
H01L21/288; H01M4/02; H01M4/04; H01M10/04;  
H01M10/40; H05K1/16; H05K3/10; H01M6/40; H05K3/12;  
H01C17/06; C23C18/16; H01F17/00; H01G4/33;  
H01L21/02; H01M4/02; H01M4/04; H01M10/04;  
H01M10/36; H05K1/16; H05K3/10; H01M6/40; H05K3/12;  
(IPC1-7): H05K3/10; H01C17/06; H01F17/00; H01G4/33;  
H01M4/04; H01M10/40

一欧州:

H01G4/228; C23C18/16B2; H01L21/288; H01M4/02B;  
H01M4/04; H01M4/04B2S; H01M10/04F; H05K1/16C;  
H05K3/10D

出願番号 JP20000566044T 19981124

優先権主張番号: US19980097706P 19980821; WO1998US25088 19981124

他の公開

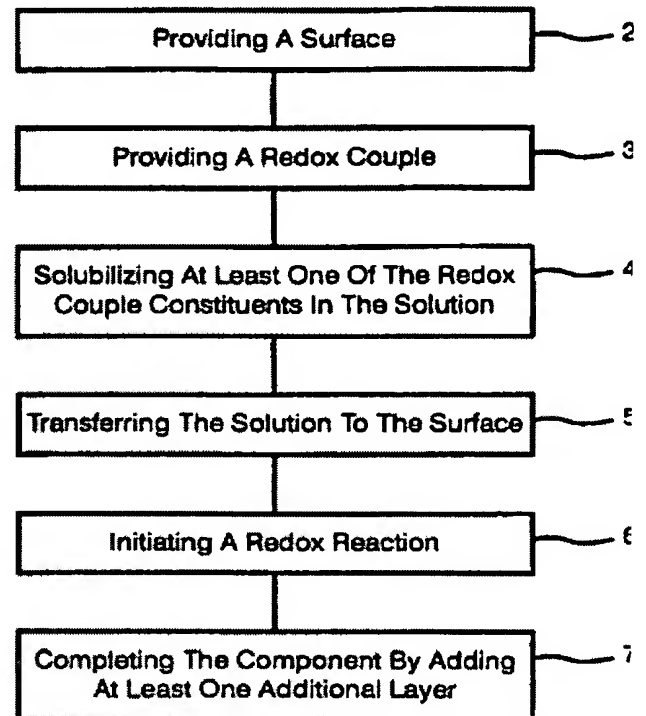


WO0010736 (A1)  
EP1113885 (A1)  
MXPA01001907 (A)  
EP1113885 (A0)

ここにデータエラーを報告してください

下記の要約はありません JP2002523892T  
対応特許の要約 WO0010736

Methods are disclosed for printing (2-7) multilayer electronic components, and circuits on a surface (2), where at least one of the layers is formed by a redox reaction (6) occurring in a deposited solution (4, 5). Electronic components may comprise semiconductors such as in transistors or diode, or metal oxide or electrolyte such as in batteries or fuel cells, or are capacitors, inductors, and resistors. Preferably, the oxidizer of the redox reaction is a strong oxidizer, and the reducer is a strong reducer (3). Reactions are preferably sufficiently exothermic that they can be initiated (6), rather than driven to completion, by microwave or other suitable energy sources, and may yield substantially pure metal or metal oxide layers. The solution being deposited (5) may have either high concentrations of particulates, such as 60-80 wt.% of dry weight, or low concentrations of particulates, such as  $\leq 5$  wt.% or  $\leq 2$  wt.%. Low particulate content provides printing of structures having lateral resolution of  $\leq 10 \mu\text{m}$ ,  $\leq 5 \mu\text{m}$ , or  $\leq 1 \mu\text{m}$ .



esp@cenet データベースから供給されたデータ - Worldwide

6  
1

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-523892

(P2002-523892A)

(43)公表日 平成14年7月30日(2002.7.30)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 5 K 3/10		H 0 5 K 3/10	D 5 E 0 3 2
H 0 1 C 17/06		H 0 1 C 17/06	A 5 E 0 7 0
H 0 1 F 17/00		H 0 1 F 17/00	D 5 E 0 8 2
H 0 1 G 4/33		H 0 1 M 4/04	A 5 E 3 4 3
H 0 1 M 4/04		10/40	B 5 H 0 2 9
		審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 54 頁) 最終頁に続く	

(21)出願番号 特願2000-566044(P2000-566044)  
 (86) (22)出願日 平成10年11月24日(1998.11.24)  
 (85)翻訳文提出日 平成13年2月20日(2001.2.20)  
 (86)国際出願番号 PCT/US98/25088  
 (87)国際公開番号 WO00/10736  
 (87)国際公開日 平成12年3月2日(2000.3.2)  
 (31)優先権主張番号 60/097,706  
 (32)優先日 平成10年8月21日(1998.8.21)  
 (33)優先権主張国 米国 (US)

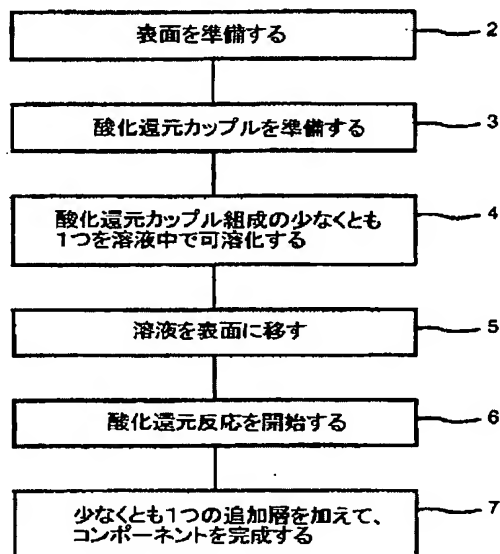
(71)出願人 エス・アール・アイ・インターナショナル  
 SRI INTERNATIONAL  
 アメリカ合衆国、カリフォルニア・94025、  
 メンロ・パーク、レイブンズウッド・アベ  
 ニュー・333  
 (72)発明者 ナラング, サブハツシユ  
 アメリカ合衆国、カリフォルニア・94025、  
 メンロ・パーク、レイブンズウッド・ア  
 ベニュー・3 33  
 (74)代理人 弁理士 川口 義雄 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子回路およびコンポーネントの印刷

## (57)【要約】

表面(2)に多層電子コンポーネントと回路を印刷する(2-7)方法を開示するものであり、堆積溶液(4、5)中で発生する酸化還元反応(6)によって、少なくとも1つの層が形成される。電子コンポーネントは、トランジスタやダイオードなどの半導体、または金属酸化物またはバッテリーや燃料電池などの電解質で構成されるかまたは、キャパシタ、インダクタ、および抵抗である。好ましくは、酸化還元反応の酸化剤は強酸化剤であり、還元剤は強還元剤(3)である。好ましくは反応は、マイクロ波またはそのたの適正なエネルギー源による高発熱反応であって、それにより反応を停止するのではなく促進できるものであり、またほぼ純粋な金属または金属酸化層を形成できるものである。堆積される溶液(5)は、乾燥重量60-80Wt.%の高濃度粒子、または5Wt.%以下または2Wt.%以下の低濃度粒子のどちらかである。低濃度粒子溶液は10μm以下、5μm以下、または1μm以下の横方向解像度を有する構成体の印刷を可能にする。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 表面を準備し、  
酸化剤と還元剤から構成される酸化還元カップルを準備し、  
少なくとも1つの前記酸化剤と還元剤を第1の溶液中で可溶化し、  
前記第1溶液を表面に塗布して、第1層を形成し、  
前記第1層内で酸化還元反応を開始し、  
少なくとも1つの追加層を加えてコンポーネントを完成する、  
ことを含む電子コンポーネントを印刷する方法。

【請求項2】 前記コンポーネントが能動コンポーネントを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記コンポーネントが集積化コンポーネントを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項4】 前記コンポーネントが電源を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項5】 前記コンポーネントがバッテリーを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項6】 前記少なくとも1つの酸化剤と還元剤が金属を含む化合物を含み、該金属は銅、鉄、コバルト、錫、金、銀、パラジウム、プラチナ、ニッケル、リチウム、アルミニウムおよびチタンからなるリストより選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項7】 前記酸化剤が強酸化剤であり、また前記還元剤が強還元剤である、請求項1に記載の方法。

【請求項8】 前記酸化還元カップルが、ギ酸塩、硝酸塩、アルコキシド硝酸塩、アルコキシド過塩素酸塩、アセテート硝酸塩、アクリレート硝酸塩からなるリストより選択される材料を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項9】 溶液を塗布するステップが、少なくとも1つのスタンプ、回転プレートおよびジェットを使用して、前記第1溶液を堆積するステップを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項10】 少なくとも1つの層が電解質を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項11】 前記酸化還元反応が基本的に純粋の金属から構成される前記第1層を生成する、請求項1に記載の方法。

【請求項12】 前記酸化還元反応が基本的に混合金属酸化物から構成される前記第1層を生成する、請求項1に記載の方法。

【請求項13】 前記酸化還元反応を開始するステップが、マイクロ波放射で塗布した溶液を照射することを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項14】 前記コンポーネントを完成するステップが、第2酸化剤と第2還元剤を含む第2酸化還元カップルを準備し、少なくとも1つの第2酸化剤と第2還元剤を第2溶液中で可溶化し、前記第2溶液を前記第1層上に堆積し、第2溶液中で酸化還元反応を開始する、ステップを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項15】 前記コンポーネントがバッテリーを備え、前記塗布するステップが、少なくとも1つのスタンプ、回転プレートおよびジェットを使用して前記第1溶液を堆積することを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項16】 第2酸化剤と第2還元剤を含む第2酸化還元カップルを準備し、少なくとも1つの前記第2酸化剤と第2還元剤を第2溶液中で可溶化し、前記第2溶液の連続堆積物を堆積し、前記連続堆積物中で酸化還元反応を開始して、相互に離れている前記コンポーネントの少なくとも2つの層を電氣的に連結する固体導体を生成する、ことをさらに含む、請求項1に記載の方法。

【請求項17】 表面に塗布する前記第1溶液が重量で5%以下の粒子を含む、請求項1～16のいずれかに記載の方法。

【請求項18】 表面に塗布する前記第1溶液が重量で2%以下の粒子を含む、請求項1～16のいずれかに記載の方法。

【請求項19】 請求項1～16の方法のいずれかにより、複数のコンポーネントを印刷し、

前記第1溶液を、前記複数のコンポーネントの少なくとも2つに接続するパタ

ーンで表面に塗布し、前記パターンで酸化還元反応を開始して、少なくとも前記2つのコンポーネント間に導電トレースを生成する、

ことを含む、電子回路を印刷する方法。

【請求項20】 前記パターンが、 $10\mu\text{m}$ 未満の横方向解像度を有する、請求項19に記載の方法。

【請求項21】 前記回路がトランジスタ、電源およびキャパシタを含む、請求項19に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****政府許可書の参照**

本発明は政府援助を得たものである。政府は本発明の一定の権利を保有する。

**【0002】****発明の分野**

本発明の分野は電子回路およびコンポーネントの印刷である。

**【0003】****発明の背景**

電子回路およびコンポーネントは、通信からコンピュータ、輸送、エネルギー生産、保管と制御、消費品、ラジオ、ナビゲーションその他まで、現代社会のほぼすべての分野に広く普及している。これら分野の各々で、より小型でローコストの製品の生産に対する需要が絶えずあり、その結果、この需要はより高集積度の回路とコンポーネントに対する要求として表れている。

**【0004】**

初期の電子製品は、もちろん、手を用いて配線されていた。製品によっては、現在でも少なくとも一部を手で製作しているが、手で製作する回路基板は機械による印刷回路基板にほぼ取って代われ、また個別コンポーネントはLSICやVLICなどの高集積化コンポーネントにほぼ取って代わられている。

**【0005】**

これらの利点にもかかわらず、大部分の電子デバイスは今でもなお一般に回路基板を印刷して製作されており、コンポーネントを回路基板に搭載後、流動はんだ付けするか、またはコンポーネントの接続ピンを基板に接続している。少数のデバイスはその内部で、回路とコンポーネントの両方の多くの部分が、大なり小なり、シルクスクリーンのような通常の印刷方法を利用して印刷されており、最も一般に知られている例は、AAおよびその他の小型一般向けバッテリーに採用されているバッテリーテストであろう。代表的記述は米国特許4402563（1987年、Parkerに交付）に見られる。しかし、このようなデバイスは種類および回路とコンポーネントの複雑性に関して非常に限定されており、回路とコ

ンポーネントを印刷するための汎用性のある装置と技術に対する多くの要望がなお存在している。

#### 【0006】

この状況は、多くの電子コンポーネントで必要とする多層化を実現できないプロセスで回路基板を製作することが、少なくとも一部は原因となっている。例えば、回路基板の一般的写真製版製作では、銅などの金属膜を、ガラス繊維のような硬質の非導電性基板に貼り付ける。その後、導電性金属シートをその基板に積層し、その積層板にフォトレジストをコーティングする。光マスクを使用して基板を光パターンに露光し、所望する金属パターンを複写する、露光後、フォトレジストを成長させる。最後に、基板全体を槽に浸漬し、フォトレジストで保護されずに残った付着金属をエッチングして除く。別のフォトレジストプロセスでは、還元できる金属化合物を含む構成物で基板をコーティングして、導電金属経路を電氣的に形成する。このようなプロセスの1つでは、光活性化減少剤を含むソルビトール銅ホルメート溶剤で基板をコーティングする。紫外線の露光により、マスクしない領域の銅金属が取り除かれ、基板の残り部分は洗浄され清浄化される。

#### 【0007】

このような技術は高品質で精細な単層を製作できるが、多層、特に異なる材料の多層を積層するには適さない。特に、標準的な回路基板印刷技術に不適正なものは、アノード、カソードおよび電解質層に特殊材料を必要とするバッテリーなどの多層コンポーネントの印刷である。

#### 【0008】

##### シルクスクリーン

シルクスクリーンのような回路基板印刷に一般使用されるその他の技術は、多層印刷が可能であるが、これらは最も単純な電子コンポーネント以外のものの印刷には適さない。例えば、本明細書に引用している米国特許5148355（1992年9月、Low eに交付）では、回路および、導体、抵抗、キャパシタおよび絶縁物などの電子コンポーネントを、導電性と抵抗性インクを基にするポリマーの連続スクリーン印刷で製作している。Low eのプロセスでは、相互の上



に30～50層を積層する方法を採用し、厚さ変動制限が5ミクロン、隣接導体間の最小間隔を約0.001インチのオーダーとしている、と述べている。

#### 【0009】

多くの利点があるが、Loweによるプロセスは、金属が潜在粒子（好ましくは銀フレーク）として懸濁しているインクの使用に欠点がある。この粒子は直径で僅か3～50ミクロンの大きさであるが、このインクは乾燥してトレースと層を形成し、そこを電流が、連続質量体中でなく粒子間接触で流れる。相対的に導電性の劣る導体を形成する上に、粒子サイズが影響して、最小トレースを最大粒子径の数倍に制限する。さらに、狭いトレースと薄い堆積物による不連続性の可能性が現われ、高信頼のトレースを得るために、僅かのオフセットと角度において繰返し堆積する必要が発生するという大きな問題を招く。

#### 【0010】

Loweのプロセスの別の欠点は、導電性、抵抗性、絶縁性部分だけを含む電子コンポーネントの印刷に制限されることである。Loweは、例えば、電極を金属酸化物で構成するのが有利であり、また電解質を液またはポリマーで構成する、バッテリーを印刷する方法を提供していない。また、Loweは半導体を印刷する方法も提供していない。

#### 【0011】

##### 無電解メッキ

既存のシルクスクリーン技術では電子コンポーネントに必要とされる精細度で印刷できるが、回路／回路コンポーネント組合せ品の大量生産には速度が遅過ぎる。このような目的には、オフセットおよび凹版印刷などの高速印刷技術が望ましい。米国特許5127330（1992年7月、Okazaki他に交付）では、凹版印刷で極微細トレース（幅3 $\mu$ m、厚さ2 $\mu$ m）を製作するのに使用できる特殊インクを開示しているが、特殊インクを使用して多層を製作する指導も示唆もされていない。幾つかの研究が電子コンポーネントを印刷する高速無電解メッキに関してなされてきた、このようなプロセスの代表的開示を以下に説明する。

#### 【0012】

本明細書に開示を引用している米国特許5403649（1995年4月、Morgan他に交付）では、2次元像金属部品を、輪転グラビア印刷を利用する触媒インクが無電解メッキによりウェブ上に形成する。異なる材料の細いラインを積層することにより、ダイオード、抵抗、キャパシタ、バッテリー、センサおよび燃料電池を含む多くの電子コンポーネントを印刷できることを記述している。この発明は特に、約10%固形物を有する低粘度（約20～600センチポアズ）クラスの触媒インクから発生しているようであり、また横方向（幅）解像度25ミクロンまでは細いラインの印刷が可能であると述べている。Morganはまた、アセテートおよびアンモニウムなどの還元剤に関連して還元できる金属イオンを含むインクの使用を記載している。

#### 【0013】

Morganの教示は幾つかの欠点を持つ。第1はMorganの意図したインクがすべて、堆積した金属内に不純物として残るポリマーを含むことである。この不純物は導電性とその他の作用に悪影響を与える。以前の特許の米国4921623（1990年5月、Yamaguchi他に交付）は、「銅」コーティングでなく「銅タイプ」コーティングとして、銅粉末、結着剤、およびその他の成分を含む溶剤から形成された堆積物を引用して、この相違点を強調している。

#### 【0014】

別の欠点は、Morganは、インクの粒子を含む部分を10Wt. %より少なくしても、なお実質的粒子の含有を必要とすることである。Loweの特許に関して上に述べたように、粒子の含有は作用に悪影響を与える。Morganは、インク中の金属粒子を金属塩に置換する可能性を示唆しているが、なお塩中の金属イオンが堆積前に金属形成を減少させることを述べている。

#### 【0015】

別の欠点は、Morganの概念は、1分間に数百メートルの高速印刷ができるプレートベースの印刷技術に限定される。このような印刷に対するプレートは、製造が困難かつ高価であり、設計の僅かな変更でも再設計に高い費用を要する。

#### 【0016】

本明細書に引用している米国特許5758575（1998年6月、Isenに交付）は、多くの場所で実行される転写グラビア印刷プロセスを使用するインクの連続印刷を記載している。厚い被膜を考えており、インクの各層を乾燥した後に後続の層を重ねて置くことにより、複数インクを使用できる。Isenは特に、熱変色性インク、電子燐光性液、磁気変色性液、電子変色性液、およびエレクトロルミネセント液を含む多くの特殊インクについて言及しており、またスパイクローラーを使用して分離した層間を電氣的に接触させることを述べている。Isenは、彼のプロセスを使用してスイッチ、ダイオード、キャパシタ、抵抗、インダクタ、コイルおよびサンサを含む電子コンポーネントを製作できることを特許請求している。

【0017】

Isenによるプロセスは幾つかの欠点を持つ。LoweおよびMorganと同様、Isenは、懸濁粒子を含むキャリア（液、インク等）の堆積を述べている。この粒子の存在は導電性とその他の作用に悪影響を与える。

【0018】

さらに、Isenの粒子に対するキャリアはそれ自体問題が多い。適正なキャリアは急速乾燥溶剤を含むが、それは製造と環境困難性を伴うことを述べている。さらに、Isenは適正なキャリアはオリゴマー材料を含み、望ましくない残留物を残すことを述べている（1987年5月、Hoover他に交付された米国特許4666735のインクを含む粒子の一般的説明を参照）。

【0019】

Isenのプロセスは特に、堆積材料が液体として作用するように意図する場合の処理に欠点がある。例えば、バッテリーを形成するのに使用する電解質の説明では、Isenはマイクロカプセルに入れた電界質の堆積を述べているが、おそらく液体電解質の単純なメッキが電解質自体の蒸発を引起すためである。Isenは前に堆積した液体層の上に層を印刷することを意図していない。

【0020】

Isenは、輪転グラビア印刷、フレキソ印刷、オフセットグラビア、および文字印刷などのプレートベースの印刷技術に限定していると思われ、このプレー

トは製作と変更に費用を要する。I s e nは例えば、このプレートを、ダイヤモンド針彫刻、化学エッチング、およびレーザ彫刻のような高価で困難な技術を使用して製造できることを示唆している。

#### 【0021】

I s e nプロセスを用いるさらに別の難点は、層間のバイアス（通過または相互接続）を、2つまたはそれ以上の層を貫通するスパイクにより形成することを意図していることである。スパイクは内部層接続の不正確な方法であり、層の間にある1つまたは2つより多い層で分離されている層の相互接続に特に問題がある。

#### 【0022】

##### 積層

コンポーネントの一部が従来の高速印刷装置を使用して印刷されている電子コンポーネントを実現できることは既知であり、またデバイスの残り部分を積層のような他の特定の技術を利用して製作される。好例が、米国特許5603157（1997年2月、L a k e他に交付）にある。L a k eの特許では、ボタン電池の絶縁保持リングを基板に印刷し、硬化した後液体電解質で満たす。カソードとアノードのフォイルをリングの対向側上に積層し、積層物を切断してバッテリーを形成する。この方法で、バッテリーは部分的に印刷されるが全体ではなく、場合によっては回路トレースと電子コンポーネントの両方の印刷ができなくなる。バッテリーを製作する別の組合せ印刷／積層方法は、米国特許5350645（1994年9月、L a k eに交付）、米国特許5055968（1991年10月、N i s h iに交付）、および米国特許4621035（1986年11月、B r u d e rに交付）に記載されている。

#### 【0023】

したがって、特にインクジェットと高速印刷装置を使用する、回路と多層化電子コンポーネントの両方を印刷する新しい技術を提供する必要がある。

#### 【0024】

##### 発明の概要

本発明は回路、多層化電子コンポーネント、およびこのようなコンポーネント

を含む回路を任意に印刷する方法と装置に関し、少なくとも1つの層が、堆積する溶液中で生じる酸化還元反応によって生成される材料から形成されるものである。

#### 【0025】

意図する電子コンポーネントは、トランジスタやダイオードに見られる半導体、またはバッテリーや燃料電池で見られる金属酸化物などを含むものであることが望ましい。他の意図するコンポーネントはキャパシタ、インダクタ、および抵抗である。好ましい実施形態では、酸化還元反応の酸化剤は強酸化剤であり、還元剤は強還元剤である。特に好ましい実施形態では、この反応は、マイクロ波またはそのたの適正なエネルギー源によって反応が完結されるのではなく、むしろ反応が開始される発熱反応である。溶液は適当な金属塩を含む場合、このようなプロセスは、有利には、ほぼ純粋な金属またはほぼ純粋な金属酸化層を生成する。

#### 【0026】

別の態様では、好ましくは堆積する溶液は5 W t. %以下または2 W t. %以下の低濃度粒子を持つ。特に、好ましい溶液は本質的に粒子の存在しないものであり、したがって分子レベルで均質である。このような粒子分の低減により、10  $\mu$  m以下、5  $\mu$  m以下、または1  $\mu$  m以下の横方向解像度を有する、非常に精細な構成の印刷を提供する。

#### 【0027】

本発明の各種目的、特徴、態様および利益は、添付図面による、発明の好ましい実施形態の以下の詳細な説明でさらに明らかになるであろう。図面では、同一符号は同一コンポーネントを表わす。

#### 【0028】

図面の簡単な説明

図1は、回路および多層電子コンポーネントを形成する方法の概略図である。

図2Aは、本発明の主題に従って製作されるキャパシタの断面図である。

図2Bは、図2Aのキャパシタの平面図である。

図3は、本発明に従って製作されるダイオードの断面図である。

図4は、本発明の主題に従って製作されるトランジスタの断面図である。

図5は、本発明の主題に従って製作される抵抗の断面図である。

図6Aは、本発明の主題に従って製作されるインダクタの断面図である。

図6Bは、図6Aのインダクタの平面図である。

図7は、本発明の主題に従って製作されるバッテリーの断面図である。

図8は、本発明の主題に従って製作されるバッテリーとキャパシタを含む集積化電子コンポーネント回路の断面図である。

図9は、印刷プロセスを制御するCAD/CAMを使用して、金属、セラミックス、およびポリマーを堆積するインクジェット印刷プロセスの概要図である。

図10は、集積機能デバイスを持つバッテリー積層の分解ユニット電池構造の概要図である。

図11は、改良したパワーキャパシタの交互に組合わさった電極構造の概要図である。

図12は、理論的特性エネルギー密度対等価重量、および特定の充電バッテリーシステムの電池電圧を示すグラフである。

#### 【0029】

##### 詳細な説明

図1は、本発明の主題による多層電子コンポーネント1を印刷する方法を示す。この方法は次のステップを有する、表面を準備する2、酸化還元カップルを準備する3、溶液中の酸化還元カップル成分の少なくとも1つを可溶化する4、表面に溶液を移す5、酸化還元反応を開始する6、少なくとも1つの追加層を加えてコンポーネントを完成する7。

#### 【0030】

ここで使用される「電子コンポーネント」という用語は、回路中で使用し特定の所望する電子的作用を得ることができるすべてのデバイスまたは部品を意味する。ここで考える電子コンポーネントは、能動コンポーネントと受動コンポーネントを含む多くの異なる方法で分類できる。能動コンポーネントは、増幅、発振、または信号制御などの、通常動作するのに電源を必要とする、特定の動的作用の可能な電子コンポーネントである。例えば、バイポーラトランジスタ、電界効果トランジスタ、および集積回路である。受動コンポーネントは、基本的に静的

動作の電子コンポーネント、すなわち通常増幅または発振のできないものであり、一般にはその特性動作に電源を必要としない。例えば、従来の抵抗、キャパシタ、インダクタ、ダイオード、整流器およびヒューズである。

#### 【0031】

ここで考える電子コンポーネントは、導体、半導体、または絶縁体に分類できる。ここで、導体は電荷キャリア（電子のような）が電子流として、原子間を容易に移動できるものである。導体コンポーネントの例は、金属で構成する回路トレースおよびバイアスである。絶縁体の機能は、電流の伝導に対し大きな抵抗となる材料の能力に基本的に関係するもので、例えば他のコンポーネントを電氣的に分離するために使用する材料であり、一方半導体は導体と絶縁体の中間の常態の抵抗を示して電流を伝導する材料の能力に基本的に関係する機能を持つコンポーネントである。半導体コンポーネントの例は、ダイオード、特定のレーザ、整流器、サイリスタおよび光センサである。

#### 【0032】

本明細書で考える電子コンポーネントは、パワー発生体またはパワー消費体に分類できる。パワー発生コンポーネントは通常他のコンポーネントにパワーを供給するのに使用され、バッテリー、キャパシタ、コイル、および燃料電池を含む。ここで使用する、「バッテリー」という用語は、化学反応により電氣的パワーの有効量を発生するデバイスを意味する。同様に、充電または2次バッテリーは、化学反応により電氣的エネルギーの有効量を貯蔵するデバイスを意味する。パワー消費コンポーネントは、抵抗、トランジスタ、IC、センサその他を含む。

#### 【0033】

さらに、本明細書が考えるコンポーネントは、個別または一体化に分類できる。個別コンポーネントは、回路の1箇所に集中した1つの特定の電気特性を提供するデバイスである。例えば、抵抗、キャパシタ、ダイオードおよびトランジスタである。一体化コンポーネントは、回路の1箇所で複数の電氣的特性を提供できるコンポーネントの組合せである。例えばIC、すなわち複数コンポーネントと接続トレースが組合わさって、ロジックのような複数または複雑な機能を実行する集積回路である。

## 【0034】

本明細書で使用する、コンポーネントに適用する「多層化」という用語の各種形態は、コンポーネントの機能が、異なる材料の並列層を持つことから生じることを意味する。例えば、一般のPNPトランジスタはここでは、多層化コンポーネントと考えられ、なぜならその作用が半導体層にドーピングされたPとNの並置から生じるからである。同様に、バッテリーはここでは、多層化コンポーネントと考えられ、なぜならその作用がアノード、電解質およびカソードの並置から生じるからである。またキャパシタもここでは、多層化コンポーネントと考えられ、なぜならその作用が導体プレート、絶縁体、および他の導体プレートの並置から生じるからである。一方、回路基板上の導体トレースは、トレースが連続的に堆積された導体材料で製作されていても、一般に多層化されていると考えられ、なぜなら各連続層は、トレースの作用を変更するのではなく、単に電荷を運ぶ電流を増加するものだからである。

## 【0035】

## 表面の準備(2)

ステップ2の適性な表面は、その上に電子コンポーネントを堆積する任意の表面と考える。好ましくは、この表面は樹脂製回路基板のようなシート状材料の平滑な上下面であるが、他のすべての表面は、上に印刷できる長さとする。

## 【0036】

表面を定義する材料の面では、ほとんどすべての硬質または半硬質材料は、適正な表面を提供できるものとして使用できる。特に好ましい表面は、ガラス繊維回路基板、ガラス、および金属体などの比較的固い基板の特徴を持つものである。しかし適正な基板の範囲は非常に広く、金属から非金属、導体から絶縁体、軟質から硬質材料、吸収性から非吸収性材料その他の範囲に渡る。例えば、ここで考えるその他の表面は、先に堆積したかまたは取り付けたコンポーネントや回路トレースの側面または上面、または他の回路やコンポーネントの部分に連結したかまたはそれを形成している層である。

## 【0037】

印刷される表面は必ずしも硬質である必要はなく、プラスチックや紙バッグ



、または織物に見られるような軟質シートの形体部分で代替できる。必ずしもシートである必要もなく、考える表面は、硬質ブロックから中空体または突出形状まで、基本的に任意の形状を含む。布であっても、印刷に適する表面を提供できる。さらに、ここで考える表面は、平方ミリメートルまたはそれ以下の非常に小さい面積から、数平方メートルまたはそれ以上のディスプレイなどの大きい面積まで、広い範囲のサイズに変化してもよい。

#### 【0038】

電子回路と電子コンポーネントの両方を基板上に印刷する場合、好ましい基板は一般に電氣的に非導体である。したがって、一般に絶縁性材料は適正材料である。通常使用される絶縁性材料は、樹脂製材料から構成される。必要なら、樹脂製材料は繊維強化を組み込むことができる。例えば、紙または厚紙、ガラス繊維または他の繊維材料を、フェノール、エポキシまたはフルオロ炭化水素（例えばポリテトラフルオロエチレン）樹脂製材料に含浸し、均一厚さにプレス加工または巻き付け加工できる。基板は基本的に均一である。または他の特定の方法でドーブまたは変更できる、例えば基板に形成、パンチまたはドリル加工される穴を含む。

#### 【0039】

基板の使用前に、既存の方法を使用して、清浄化または脱脂するのが望ましい。好ましい脱脂剤はトリクロエチレンおよび水性洗剤溶液である。

#### 【0040】

##### 酸化還元カップルの準備（3）

ステップ3では、少なくとも2つのコンポーネント（1つは酸化作用物質（酸化剤）と1つの還元作用物質（還元剤））から構成された酸化還元カップルを準備する。これは合わさって酸化還元反応を起こす。ここで使用する、「酸化還元」反応は、1つのコンポーネントが酸化されるか、または還元される反応を意味する。

#### 【0041】

好ましい実施形態では、酸化還元カップルの酸化および還元種類の両方を一緒に溶液中に含むが、他の実施形態では、これらの種類は任意の状態または状態の

組合わせで提供できる。例えば液の状態の還元剤は、酸素などの気体の酸化剤と組み合わせることができる。

#### 【0042】

好ましくは酸化還元コンポーネントは、通常の状態において共に溶液中で熱力学的に安定であり、また外部エネルギー源の影響を受けた時だけ化学的に相互に反応する。このように、反応は外部エネルギー源で起動されることを言う。ここで有効な酸化還元反応は、一般に高い発熱反応であり、それによりコンポーネントの反応が実質的に反応の起動時に完了するのが望ましい、これは、完了に到る間反応を駆動する外部エネルギー源を必要とするのとは対照的である。一方、酸化還元反応は僅かな発熱だけに留まることもでき、吸熱反応のこともある。

#### 【0043】

好ましい酸化還元システムは、適正な活性化エネルギー（通常約220℃～250℃）を有するものであり、あまり急激でない反応条件で実質的に反応を完了する。したがって例えば、酸化還元システムによっては、予測する条件下で爆発反応し、そのためにひどく嫌われることもある。他の嫌われる酸化還元システムは爆発的でないが、反応性が強く、過大な熱発生が問題となる。それにもかかわらず、酸化還元カップルは強酸化剤と強還元剤の両方を含む。

#### 【0044】

好ましい酸化還元反応は、溶液から堆積した金属、金属酸化物、またはその他の基板を生成する。特に好ましい実施形態では、溶質の1つの成分は塩からなり、一方溶質の別の成分は適正なリガンドからなる。ここで使用する「塩」という用語は、酸（A）と塩基（B）の任意の組合せを意味する。金属塩の例は、銅ホルメート、ニッケルアセテート、アルミニウムアクリレート、金チオシアネート、およびチタンヨージドである。非金属塩の例は、アンモニウムホルメートとアンモニウムアクリレートである。追加の有効なイオンは、ニトレート、アルコキシド過塩素酸塩、アセテートニトレート、およびアクリレートニトレートを含む。基板上への溶液からの複数堆積物の堆積は同時または順次、またはその2つの組合せで発生する。

#### 【0045】

塩が金属を含む場合は、すべての金属が考えられる。しかし、好ましい金属は銅、銀または金などの導体、およびシリコンやゲルマニウムなどの半導体である。目的によっては、特に触媒の生成には、カドミウム、クロミウム、コバルト、鉄、鉛、マンガン、ニッケル、プラチナ、パラジウム、ロジウム、銀、錫、チタン、亜鉛等の金属の使用が考えられる。ここで使用する「金属」という用語は、合金、金属／金属複合剤、金属セラミック複合剤、金属ポリマー複合材、およびその他の金属複合材を含む。無論、酸化還元カップルが金属塩を含む場合、堆積物は電子流により電流を伝導できる。しかし、多くの溶解化合物中の酸、塩基および塩の溶液の場合と同様に、酸化還元カップルをイオンで電流を伝導できる化合物で構成できることも考えられる。

#### 【0046】

また好ましい酸化還元システムは、容易に溶液から除去される気体または液体物を発生するものである。この目的のため、好ましくは酸化還元システムは、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ 、 $\text{CO}_x$ 、 $\text{N}_2$  および  $\text{N}_2\text{O}$  または水、アルコールまたは他の容易に蒸発する物質を生成することである。

#### 【0047】

多くの場合、酸化還元システムは、ニトレートまたはアセテートなどの単純な酸化還元カップルから構成される。一方、1つまたは複数の金属塩は還元リガンドを持ち、また酸化剤は別個に提供されることが可能であるが、少なくとも1つの金属塩が酸化リガンドを持ち、還元リガンドが溶液に別個に加えられるのが望ましい。この目的に好ましい還元リガンドは有機酸であり、ギ酸、クエン酸およびアスコルビン酸などの非重合カルボキシル酸を含む。メタクリル・アクリル・クロトン酸等などの重合化有機酸を使用できる、しかしこのような酸は結合して、混合金属酸化物から分離の困難な生成物を生成する。

#### 【0048】

さらに複雑な酸化還元システムでは、酸化および／または還元剤の複合物となる。例えば酸の複合物を、還元剤として使用できる。複雑な酸化還元システムの考えられる例は、酒石酸とアスコルビン酸を含む。

#### 【0049】

好ましくは金属塩の金属を化学量的割合で含んで、意図する混合金属酸化物を生成し、好ましくは酸化還元システム中に各種リガンドを化学量的割合で含んで、相互に完全に反応する。

#### 【0050】

本明細書で使用する「リガンド」(L)という用語は、熱的に活性化されるすべての物質を指し、酸化還元反応で1つまたは複数の塩の形態を、 $AB + L \Rightarrow AL + B$ または $A + BL \Rightarrow A + BL$ のように置換する。ここで考えるプロセスでの好ましいリガンドは非結晶質であり、非金属の残留物を残す、また通常周囲環境では安定である。好ましい塩は、溶液中で300EC以下の温度、好ましくは250EC以下の温度、さらに好ましくは200EC以下の温度反応するリガンドを含む。

#### 【0051】

リガンドの好ましいものは、特にシクロヘキシルアミンを含む窒素ドナーである。また、その他多くの窒素ドナーとその混合物も使用できる。例としては、3-ピコリン、ルチジン、キノリンとイソキノリン、シクロペンシルアミン、シクロヘキシルアミン、シクロヘプシルアミン、シクロオクシルアミンその他である。しかしこれらは僅か数例であり、その他の多くの脂肪族の第1、第2、第3アミンおよび／または芳香族窒素ドナーも使用できる。

#### 【0052】

代表的実施形態では、 $M_p I M_q I I M_r I I I \dots O (p/2 + q + 3r/2)$ の形態の混合金属酸化物を、金属窒化物とカルボキシル酸の水性混合物を低温度で加熱して生成できる。これら条件下での金属酸化物の形成は、酸化 $NO_3$ 、 $-NO_2$ と、アクリレート、メタアクリレート、ギ酸塩、シトレート、クエン酸塩、アセテート、アスコルビン酸塩、ピコリネート、サリチラート等の有機リガンドとの間の自然発生的反応で容易に得られると考えられる。硝酸塩-カルボン酸塩系の大きい利点は、これらのシステムの機能を通常の家計用マイクロ波オーブン内で熱分解させて、セラミック化させ、その後焼結して最終製品にできる。

#### 【0053】

溶液中の酸化還元カップルコンポーネントの少なくとも1つの可溶性

ステップ4では、酸化還元カップルを構成する1つまたは複数のコンポーネントを、適正な溶剤または溶剤の混合物、および可能な他の溶質と組み合わせて、溶液を生成する。適正な溶剤は、別の物質を分解して分子またはイオンレベルで均一に分散した混合物を形成する物質である。これは有極性または無極性、有機または無機、粘性または非粘性、水性または非水性、プロトンまたは非プロトンの任意の組合せを含む。代表的な溶剤は、水、アルコールのすべて、芳香族炭化水素、エステル、エーテル、ケトン、アミン、硝酸塩化および塩素化炭化水素である。水は一般に環境汚染を最小にするために好まれる、多くに実施形態がNMPのような有機物を使用して実施されるのが望ましい。

#### 【0054】

溶液中で可溶性できない溶質、例えばセラミック粒子、金属粒子およびポリマーを含む溶質を溶液に含むこともできる。このような溶質は、「懸濁状態」または「分散状態」として溶液に含ませることができる。「懸濁状態」は、その中に非常に小さい粒子（固体、半固体、または液体）が、液体または気体媒質中に多少とも均質に分散しているシステムと定義される。「分散状態」は2相システムであり、1相が微細に分割された粒子から構成されており、その粒子は大きな容量の物質全体にわたって分散されていて、その分散は単一となることのないものである。

#### 【0055】

予定される溶液は、塩とリガンド以外の他の化合物を含むことができる。例えば、水分を持つかまたは持たない窒素ドナー中の銅（II）ギ酸塩の混合物を、アルコールと組合せて、インクジェットタイプのプリンタ中に懸濁し易くする。少量の溶剤ベースのポリマーまたは表面活性剤は添加剤として有効であり、インクジェットプリンタ用の先駆物質溶液のレオロジーを調整し、良質の被膜形成特性を与える。一方、多量の高沸点溶剤および／またはトリエチルホスフェート、トリトンX100、グリセロール等などの添加剤は使用しないのが望ましいが、これはカプトン（商標）または紙などの温度に敏感な物質上で不完全な熱分解のため生成される被膜を汚染し易いからである。さらに、基板に堆積する材料の接

着を改良する結合剤を用いて基板を処理するのは効果的である。

#### 【0056】

しかし、最も好ましい溶剤は、金属、金属酸化物またはその他の意図する堆積物以外の、残留物を僅かしかまたは全く残さないものである。したがって、電流集中体または回路トレースとして純粋金属を堆積する場合は、使用される結合剤、表面活性剤その他は、20Wt. %以下、10Wt. %以下、5Wt. %以下または2Wt. %以下の濃度の溶液で提供するのが望ましい。したがって、堆積される溶液は粒子を含むと考えられるが、この粒子は20Wt. %以下の所定の溶液で提供されるのが望ましく、さらに好ましくは10Wt. %以下、5Wt. %以下、さらに2Wt. %以下がより好ましい。堆積される溶液は基本的に粒子が存在しないことが考えられる。

#### 【0057】

一方、広い表面面積を得るのに粒子含有物が望ましいカソードまたはアノードのような、粒子を含むのが有利な層を堆積する場合、多量の堆積物が考えられる。例えばカソードまたはアノード層を堆積する場合、好ましくは粒子は乾燥式で60Wt. %～80Wt. %提供するが、これは溶剤で希釈されると組成で約40Wt. %～50Wt. %に相当する。

#### 【0058】

堆積される溶液の好ましい粘度は基板上に溶液を堆積するために使用する方法に大きく依存する。好ましい粘度は、インクジェットタイプの懸濁液では1.5～10cps（センチポアズ）、シルクスクリーン用は30,000cps、オフセット、レキソグラフィック、グラビアおよび凹版には300から20,000cpsである。

#### 【0059】

溶剤は幾つかの異なる方法で混合金属酸化物から分離できる。好ましい実施形態では酸化還元反応を、粘度のかなりの増加を得るまで実行し、その間溶剤は反応混合物から大量に蒸発する。別の実施形態では、溶剤は堆積される溶液を連続的に加熱して分離できる。

#### 【0060】

### 表面に溶液を塗布する (5)

ステップ5では、所望するパターンを形成できる任意のデバイスを使用して、溶液を表面に塗る。一般に、これは、表面とデバイスの少なくとも特定部分間を相対的に移動させて、溶液を表面に一定量供給してなされる。概念としては、デバイスは2つの部分、溶液の保持する貯蔵部と塗布部を含む。好ましい実施形態の1つは、例えばデバイスを、インクジェットタイプのプリンタ、毛細管先端、ローラーディスペンサ、スプレー、またはペンシルリードと類似の軽量先端などの、「点」ディスペンサにできる。このような実施形態では、貯蔵部は分配供給された液用のタンクを保持し、一方塗布部は特定の形状の延伸ヘッドである。特殊な実施形態によっては、このデバイスは、約数十オングストロームまたはそれ以下～1ミリメートルまたはそれ以上の精度を有して、材料を分配できる。

#### 【0061】

貯蔵部は必ずしも、液または機械的に塗布部に連結される必要はない。例えば塗布部は、ゴムまたはリトグラフタイプのスタンプで構成でき、また貯蔵部はスタンプパッドで構成できる。このような実施形態では、表面と貯蔵部間にどのような相対運動も必要なく、代わりに塗布部と表面の間の相対運動を利用して所望のパターンを形成できる。さらに別の実施形態では、塗布部は表面に対し全体を移動する必要がなく、傾斜または回転し所望のパターンを形成する。さらに別の実施形態では、貯蔵部と塗布部の両方が表面に対して運動せず、塗布部を通して分配される液は、空気、磁気またはその他の力で方向付けして、所望のパターンを形成できる。

#### 【0062】

ここで述べる装置と方法を使用して分配されると考えられるパターンは、ポイントまたはドットの任意の配置を含む、この時のポイントとドットは、分離または結合してラインを形成するか、スペースを満たすかその他は問われない。したがって、考えられるパターンは直線、曲線、交差線、太線または細線、リボン、重なり線を含む。特に有効なパターンは回路基板と回路コンポーネント設計を含むと考えられる。パターンは単層または多層設計でき、片側または両側の印刷を含み、これには両側を相互接続するのに印刷されるバイアスを持つ。

## 【0063】

発明の主題には、実際に任意のタイプの印刷デバイスを使用できる。すべてに共通の印刷方法は、以下の技術を含むと考えられるが、これらの幾つかは相互に重複することもある。つまり、インクジェット印刷、細線分配、スプレー、プレス加工、リソグラフィまたは湿式オフセットの全タイプ、乾燥オフセットまたはレターセット印刷、ローラー印刷、凸版印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷、フレキソ印刷、平板印刷、オフセット印刷、謄写版印刷、サーモグラフィ、ホットスタンプと転写印刷技術、およびはけ塗りとステンシル刷り技術である。つまり、インクを使用するすべての印刷プロセスは、本発明の技術の実施形態を用いて効果的に使用できる。

## 【0064】

プロトタイプと小容量用には、インクジェットプリンタを使用するのが有利である。インクジェットプリンタはすでに、導電インクを含む銀、銅、鉛または錫印刷回路基板の製作で既知である。代表的なこの技術の検討は、本明細書に引用している米国特許5,688,146(1997年11月、McGinley他に交付)に記述されている。本明細書で考慮する溶解酸化還元溶液を持つ以外は、同様の技術が利用できる。インクジェットタイプタイプの印刷を利用する好ましい手順の詳細は、同時係属中の米国特許出願No.09/042182(1998年3月、Narang他)および米国特許出願No.09/105858(1998年6月、Narang他)に述べられており、両方は参考により本明細書に組み込まれている。

## 【0065】

インクジェット印刷技術の利用は、曲面を含む各種表面に適合できる自由なサイズと形状の電源の製作が可能なことより利用範囲を拡大する。さらに、 $10\mu\text{m}$ 、また $5\mu\text{m}$ までの解像度が現在のインクジェット印刷デバイスでは可能であり、さらにインクジェット印刷技術での発展に伴い改良されるであろう。さらに、CAD/CAMを使用して層形成を制御でき、印刷デバイスの精密な制御と高度にフレキシブルなシステム設計の両方を可能にする。

## 【0066】



ある程度大きい用途には、このようなプリンタをXYθ生産テーブルと共に作動させ、これについては米国特許4981074（1991年1月、Machitta他に交付）に記載されている。印刷デバイスの特に好ましいカテゴリは、Ohmcraft, Inc. Micropen 400などのCAMタイプの直接記録システムを含む。このデバイスでは、ペン、テーブルおよび材料ポンピングシステムが、常時直接・対話型・同期コンピュータ制御され、変数の各々（記録速度、ポンピング量、ペン作用力、堆積厚さ、堆積幅、ユニット長さ当りのカラムおよび単位時間当りカラム）を独立してプログラムできる。堆積される溶液はペン先にポンプで送られ、約 $2.7 \times 10^{-7}$  mlのパルスで堆積される。ペンは押出される溶液の表面上に乗っており、描画中は基板に触れる必要はない。これにより、基板のすべての輪郭を描画でき、一方で所望する一定厚さを提供する。細線パターンは、5%の公差で、4 mlまたはそれ以下にできる。

#### 【0067】

金属フォイルまたは紙のロールから引出すような、連続的基板を使用して、1分間に数十メートルまたはそれ以上の高速で大量の同一回路を印刷できる。このような回路はその後、適当なブレードを用いて切断し、相互に分離できる。特に好ましい実施形態では、印刷機は、複数の実質的に独立している印刷場所で使用できる。一例はComco International (Milford, OH)からのComco Commander（商標）である。この機械では、回路トレースと多くの異なる電子コンポーネントを含む全体回路を、ポリマーシートのような連続基板上に印刷できる。このシステムでは、複数カラー印刷プロセスで異なるカラーを堆積するのと類似の方法で、異なる材料の溶液を異なる場所に堆積できる利点がある。代替方法では、所定の場所が複数の堆積ジェットまたは他の堆積デバイスを持ち、複数の異なる溶液を印刷できる。

#### 【0068】

酸化還元反応を開始する（6）

ステップ6では、酸化還元反応を堆積される溶液中で開始する。好ましい実施形態では、反応を適正なエネルギー源を持つ外部エネルギーを使用して開始させるが、このエネルギー源は任意のエネルギー源を含み、基板と被膜に過大な損傷

を発生させずに、所望する化学反応を発生できる。特に好ましいエネルギー源はマイクロ波発生器であるが、放射および対流熱源、赤外線ランプおよび温風プロワもまた使用できる。他の適正なエネルギー源は電子ビーム、およびX線、ガンマ線および紫外線を含む非赤外波長の放射デバイスを含む。

#### 【0069】

代替方法では、酸化還元反応は、酸素または大気中の他の気体が堆積される溶液中の成分と反応して自然発生的に発生する。この場合外部エネルギーを使用して反応を開始する必要がない。

#### 【0070】

少量の材料を反応させる実験では、この目的にマイクロ波エネルギーを使用して成功した。この実験では、溶液は一般にガラス表面に堆積し、マイクロ波は通常の家用品マイクロ波（定格容量1100ワット）を使用して供給した。上に説明した濃度では、多くの酸化還元システムを始動させるのに、約10分間のマイクロ波エネルギーで一般に十分であり、その間と後に、反応の発熱特性により、反応は自己継続する。また、ホットプレートで発生するような放射または対流熱を使用して良好な結果を得た。紫外線、CO<sub>2</sub>レーザ、赤外線ランプ、ソーラーエネルギーおよび電流などのさらに別のエネルギー源も考えられる。無論、始動エネルギーの量と強度はその他の反応条件の関数であり、強エネルギー源は、数秒オーダーまたはそれ以下にまで酸化還元反応時間を短縮できると考えられる。

#### 【0071】

酸化還元システムの始動に続き、反応中の混合物の温度は約50℃～約500℃の間に低下でき、また反応中に変化または一定に維持してもよい。さらに、反応時間は数分～数日範囲で、場合によっては数秒に短縮される。反応中の攪拌またはその他の混合は明らかに有利であり、最終製品の均質性を増すがこの混合には大きな制約がある。場合によっては、特に重合化酸を使用する場合、1時間～数時間の範囲の短い時間の間、内容物を寝かせて置くことが有利である。しかし、寝かし過ぎは相分離の可能性を妨害するため避ける。

#### 【0072】

外部エネルギー源を使用して反応を開始する場合、各種の方法を適用できる。

好ましい実施形態では、エネルギーを基板上に堆積した先駆物質／リガンドに向ける。しかし、別の実施形態では、例えば加熱したリガンドを低温度の先駆物質に適用するか、または加熱した先駆物質を低温度のリガンドに適用できる。さらに別の実施形態では、基板自体を加熱でき、熱伝導によりエネルギーを溶液に注入できる。

#### 【0073】

ここで他に注意する点は、外部エネルギー源を使用して酸化還元反応を進行させ、反応を完了する必要はなく、代わりに単に外部源を使用して、個々の層の後処理をすることが考えられる。例えば、不要な量の溶剤が堆積物内に残る場合は、追加のエネルギーを使用して残留溶剤の一部または全部を除去できる。他の例では、特に金属酸化物が問題になる場合は、所望する機能を達成するために焼が必要になることがある。

#### 【0074】

コンポーネントを完了(7)

ステップ7では別の層を電子コンポーネント1に加える、好ましくは前の層で酸化還元反応が実質的に完了後に加える。しかし、ある場合では、2つの層の溶液が相互に比較的不混和性の場合、または混合が可能かまたは望ましい場合には、追加層を早めに加えることができる。

#### 【0075】

複雑性によっては、最大10またはそれ以上の追加層が回路の全回路エレメントを完成するのに必要なことがある。しかし以下のように、大部分の回路エレメントは3～4層だけを用いて構成でき、10層以上を必要とするのはまれである。

#### 【0076】

追加層に対しては多くの可能性がある。追加層は、すぐ下に堆積されたものと同一材料、または異なる材料のどちらでも構成できる。これには、本明細書の別の箇所で説明したように、導体、絶縁体、半導体、電解質その他を含むか、または単に非伝導性ポリマー保護剤のようなシール層を含む。追加層は「リードライン」も形成する。追加層を、ここでの記述に従って堆積する必要はない。

## 【0077】

図2～7は、特定の電子コンポーネントに対する多くの考えられる設計を示す。図2では、キャパシタ20は、支持絶縁体9で分離された2つのリード8を持つ第1（基板に最も近い）層を有し、そのリードの1つはプレート22で拡大している。第2層は、絶縁体24、支持絶縁体9の別の層および導電性突起25を持つ。第3の導電層は拡大してプレート26を形成する。

## 【0078】

これらの例全体を通して、リード8は回路の一部を形成し、その細部は状況ごとに変化し、したがってコンポーネントのすぐ近くだけを示す。適正なリードと実際の導体のすべては、金属またはここで述べる他の導体のどれかを含むが、好ましくはほぼ純粋な銅であり、また下の例1の方法で形成できる。さらにこれら例全体を通して、支持絶縁体層9、および他のすべての絶縁層は、下の例2の方法で形成できる。

## 【0079】

図3では、ダイオード30を、支持絶縁体9で分離された2つのリード8を持つ第1層から形成する。第2層はpドープ半導体材料32、支持絶縁体9の別の層、および導電性突起33の層を持つ。第3層はnドープ半導体材料34、支持絶縁体9の別の層、および導電性突起33の層を持つ。第4層は導体35を持つ。この説明全体を通してnとpドープ半導体層を、既知の半導体材料およびドーパントを使用して形成し、ここでの説明に従って溶媒化および堆積できる。

## 【0080】

図4では、トランジスタ40を支持絶縁体9で分離された2つのリード8を持つ第1層から形成する。第2層はpドープ半導体材料42、支持絶縁体9の別の層、および導電性突起43の層を持つ。第3層はnドープ半導体材料44、支持絶縁体9の別の層、および導電性突起43の層を持つ。第4層はpドープ半導体材料45、支持絶縁体9の別の層、および導電性突起43の層を持つ。第5層は導体46を持つ。p層とn層はダイオード30と同様に形成される。

## 【0081】

図5では、抵抗50を支持絶縁体9で分離された2つのリード8を持つ第1層

から形成する。第2層は2つの突起53、および支持絶縁体9の別の層を持つ。第3層は抵抗材料54を持つ。抵抗材料54は既知の抵抗材料を使用して形成でき、ここでの説明に従って溶媒化および堆積できる。無論、抵抗材料は簡単にリード8と突き合わせ接続できるが、この方法は信頼性に欠けると考えられる。

#### 【0082】

図6Aと6Bでは、インダクタ60を支持絶縁体9で分離された2つのリード8を持つ第1層から形成し、この場合導電リード8の1つは3つの側面の導電延長部62に続いている。第2層は抵抗部分63、絶縁体64と支持絶縁体9の層を持つ。第3層は導体64を持つ。明らかにリード8、延長部62、突起部分63、および導体63はすべて電氣的に導電性でかつ連続している。

#### 【0083】

図7では、バッテリー70を支持絶縁体9で分離された2つのリード8を持つ第1層から形成する。第2層はカソード材料72、支持絶縁体9の別の層、および導電性突起部分73を持つ。第3層は電解質材料74、支持絶縁体9の別の層、および導電性突起部分73を持つ。第4層はアノード材料75、支持絶縁体9の別の層、および導電性突起部分73を持つ。第5層76は電氣的導電集中材料76を持つ。カソードは50wt.%～70wt.%のn-メチルピロリダン(NMP)を使用して形成する。電解質層はポリ弗化ビニリデン(PVDF)、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、リチウムヘキサフルオロリン酸塩、および随意にポリエチレン、シリコンカーバイドおよびアルミナなどの不活性粒子を使用して形成するのが望ましい。

#### 【0084】

アノード層は、n-メチルピロリダンの50wt.%～70wt.%リチウムコバルト酸化物を使用して形成するのが望ましい。バッテリー形成の詳細は、図10と11の説明と共に下に述べる。

#### 【0085】

図8では、複合物コンポーネント80をバッテリーとキャパシタから構成する。バッテリー部分は図7と同様に形成する、つまり支持絶縁体9で分離された2つのリード8を持つ第1層、カソード材料82、支持絶縁体9の別の層導電性突起部

分83を持つ第2層、電解質材料84、支持絶縁体9の別の層、導電性突起部分83を持つ第3層、アノード材料85、支持絶縁体9の別の層、導電性突起部分83を持つ第4層、電氣的導電集中材料86を持つ第5層86を持つ。キャパシタ部分は図2Aと2Bとほぼ銅同様に形成され、プレートとして作用する集中材料86、支持絶縁体9で分離された別の層、別の導電性突起部分83を持つ第5層、および別の導電プレート88を持つ第6層を持つ。

#### 【0086】

##### 電子デバイス

ここで述べる方法と装置を使用して、通信からコンピュータ、輸送、エネルギー発生、保管と制御、消費財、無線機、ナビゲーションその他の、現代社会の主要な全分野で使用される回路とコンポーネントを製作できる。多くの利点が考えられ、これには、電氣的相互接続とパッケージングを最小化し、また従来の製造技術の機械的厳密性に耐える必要のない材料の薄膜層を使用して、システムの重量と体積を減少させたことを含む。本発明の方法は、集積化装置の広範囲に対する比エネルギーと比パワーの増加を提供するものであり、ハイブリッド電子回路とマイクロエレクトロニクスの分野のデバイスを含む。

#### 【0087】

考えられる1つの実施形態は、低価格を要求される比較的簡単な回路であるが、数十万または数百万単位で製作されるものである。代表的製品としてはバッテリーテスト、センサ、触媒、小型バッテリー、マイクロアクチュエータ、およびコンピュータキーボードなどの多くの電気接点に使用するデバイスがある。特殊な例としては、ここで述べる方法を使用して、米国特許5041187（1991年8月、Hink他に交付）に記載されている酸素濃度計などのセンサを製作できる。

#### 【0088】

特に考えられる別の実施形態は、大量生産される、多数の接点を有する比較的低価格のデバイスである。例としてはコンピュータ用のキーパッド等を含む。例えば、米国特許5011627（1991年4月、Lutz他に交付）に記載されているのと同様のメンブレンキーボードは、ここで述べる方法により容易に製

作できる。この回路は従来のものより優れていると予測される、なぜなら分子的に均質な溶液を使用して、トレースを粒子物なく堆積できるからである。この利点により、大きい柔軟性とクラック耐性を得る。

#### 【0089】

特に考えられる別の実施形態は、布または他の繊維などの軟質基板上への印刷を含む。例えば前に述べた I s e n の特許に記載の盗難防止タグの回路は、ここに述べる方法により製作できる。さらに、ここに述べる技術を使用して、高性能バッテリー、高性能電子回路、および機能デバイスを含む性能適合デバイスが実現する。したがって、考えられる実施形態によっては、バッテリーまたは燃料電池を、バルーンまたは燃料気体を含む圧力容器の内部のような曲面体に印刷できる有利さがある。

#### 【0090】

さらに別の特に考えられる実施形態は、バッテリーと燃料電池、およびこのような電池と送信器、受信器等との組合せを含む。バッテリーはセルラー式電話、無線機およびその他の通信デバイス、またはデジタル時計などのボタン型バッテリーを使用するシステムに、特に有効である。

#### 【0091】

図9に示すインクジェット印刷プロセス90は、電源構造と最終的にはバッテリー／機能デバイスの組合せを構成するのに特に有効である。ここでは、インクジェットタイプのデバイスのヘッド92（残り部分は示さない）が、別の箇所の説明した酸化還元カップルを含む溶液（図示せず）を基板94上に堆積する。次に、堆積された溶液を持つ基板94をIRランプまたはCO<sub>2</sub> レーザエネルギー源96で照射し、酸化還元反応を起こさせる。

#### 【0092】

図10は、図9のプロセスで製作されるリチウムイオン型バッテリー100の多層構造を示す。この特定例はリチウムイオン型バッテリーを示し、公称3.7Vの標準バッテリー電圧と最高4.2V充電電圧を有する。リチウムイオン化学物質が好まれる理由は、これが現在市販の全バッテリー中で最大の比エネルギーを持つためである。無論、同一方法を使用して、他のタイプのバッテリー、キャパシタおよ

び燃料電池を製作できる。

### 【0093】

図10では、バッテリーキャパシタ組合せ100は、アノード電流コレクタ102を持つアノード101、カソード電流コレクタ104を持つカソード103、および電解質層105を含む。これらの層の各々は3cm～20cm幅、3cm～500cm長さ、100μm～150μm厚さが望ましく、但し電流コレクタ104は通常約0.5μm厚さである。カソード電流コレクタ104の上部には、銅先端107を持つバリウムチタン酸塩セラミック106（25μm～150μm厚さと考えられる）がある。リード8は、バッテリーキャパシタ組合せ100の充電と放電に使用する。

### 【0094】

アノード101はコークスまたはグラファイトで構成するのが良く、それにPVDF結合剤を添加し、またそれに銅コレクタを結合する。従来のバッテリーでは、コレクタは一般に、コーティングプロセス中の機械的ストレスに耐える良好な機械的特性を持つフォイルに限定されている。しかし本発明で考える方法では、より厚い銅または他の電流コレクタを使用でき、この理由は電流コレクタが、コーティングプロセスに耐える機械的強度を必要としないからである。薄い電流コレクタは重量を低減でき、バッテリーの比エネルギーを向上させる。

### 【0095】

好ましくはカソード103はリチウムコバルト酸化物（リチウムイオン源）、アセチレンブラック（電気導電性を上げる）、およびポリマー結合剤を含む。本発明で考える方法では、薄い電流コレクタ104を使用する。薄い電極の製作により、アセチレンブラックに必要量を減少できる。

### 【0096】

好ましいカソード材料は混合金属酸化物であり、その中で異なる金属を同一分子の酸素と合わせて結合させる。このような化合物は特に2次バッテリー電極の製造に有利である、2次バッテリーの寿命とエネルギー効率は電極の形態と組成に大きく依存する。ここで使用したように、定義は、一般式 $M^1_{x_1} \cdots M^n_{x_n} O_y$ （ここで $M^1_{x_1} \cdots M^n_{x_n}$ はnの異なる金属を表す）を持つ化合物を含み、ま



た各種金属と酸素の種類はそれぞれ  $x_1 \cdots x_n$  および  $y$  で与えられる相対原子比で表わされる。定義はまた  $M^1_{x_1} \cdots M^n_{x_n} O_y$  化合物を含み、この化合物は、金属、セラミックまたは他の粒子、その化合物の水和体および水酸化物などの、他の不均質に分布した化学物質種類の含有物をドーピングされている。しかし、本発明で使用する混合金属酸化物の定義は、個々の一金属原子性金属酸化物が固体-固体または、化学的に結合したその他の混合物として単に表わされる組成を含まない。定義は金属アルコキシドおよびアルカノールアミンなどの化合物には拡張されない。

#### 【0097】

特に好ましい混合金属酸化物は、参照により本明細書に組み込まれている、同時係属PCT特許出願No. PCT/US98/13366 (1998年6月出願、Narang他)に記載されている。最も好ましい混合金属酸化物は、リチウム金属酸化物、 $LiM^1_{x_1} M^2_{x_2} \cdots O_x$  (例えば  $LiAl_{0.5}Mn_{1.5}O_x$ 、 $LiCoO_2$  と  $LiMn_2O_4$  を含む) であり、 $x$  ロッキングチェアバッテリーと呼ばれる充電バッテリーで使用されるようになってきている。このデバイスでは、金属酸化物は、繰返し充放電中、可逆挿入と非挿入リチウムによりカソード材料として作用する。

#### 【0098】

バッテリーのこの使用に加えて、PCT/US98/13366に記載されている混合金属酸化物は、本発明で考える多くの用途に特に有効であり、なぜなら異なる金属の存在が化合物に特有の特性を付与することが多いからである。例えばバリウムチタネート ( $BaTiO_3$ ) はキャパシタ、トランスデューサ、サーミスタ等に広く使用され、イットリウムバリウム銅酸化物 ( $YBa_2Cu_3O_x$ ) とその他の混合原子価スピネルが超伝導体として研究され、リチウムニオブウム酸化物 ( $LiNbO_3$ ) が強誘電体材料として研究されている。

#### 【0099】

電解質130はリチウム塩で構成するのが有利である。バッテリーの既知の機械的アセンブリでは、この層は通常、少なくとも  $50 \mu m$  (2 mil) 厚さであった。しかし、本発明の方法では、電解質を電極の表面に直接付着するため、非常

に薄い電解質層が可能になる。考えられる厚さは、 $10\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ で、重量節減とバッテリー抵抗低下（電極間の薄いイオン層）を実現する。これら両要素はバッテリーの比エネルギーを増加し、さらに低抵抗のため特に大電流状態におけるバッテリー性能を改良する。

#### 【0100】

一方液体電解質を考えると、好ましい電解質材料は基本的に、ポリマー電解質および特に不燃性／自己消化性溶剤電解質のような非液体電解質である。後者の不燃性／自己消化性電解質は、米国特許No. 5, 830, 600（1998年11月、N a r a n g 他に交付）、および現在係属中の同時係属米国特許出願No. 60/067226（1997年12月出願、N a r a n g 他）で開示されており、両方を参照により本明細書に組み込まれている。

#### 【0101】

ポリマータイプの電解質では、抵抗を減少させる可塑剤を使用することが考えられる。好ましい可塑剤は、本明細書に引用している米国特許No. 5102751（1992年4月、N a r a n g 他に交付）に記載されている。

#### 【0102】

前記の説明に加えて、追加の利点は、バッテリーシステムレベル・パッケージの改良、パッケージとデバイスの一体化におけるものである。バッテリー電極構造の別の改良は、高いパワーレベル（電流流出）を要求される場合に可能になる。例えば図11のバッテリー110は互いに入り込んだ電極111と112を有する。この構造は、電極利用率と単位電極当りのパワーを改良する。追加の電極改良は、係属中の米国特許出願No. 09/089313（1998年6月出願、N a r a n g 他）に記載されている。

#### 【0103】

図12はバッテリー化学物質を示すグラフであり、これらすべてを本発明に関連して使用できる。

#### 【0104】

その他のデバイス

電子回路とコンポーネントを除くその他のデバイスを、本明細書内容に従い有利

に製作できる。例えばここに述べる方法と装置を使用して、オートバイのタンク、または車やバスやトラックの側面のなどの装飾目的の表面コーティングを製作できる。このような用途では、3次元制御されるヘッド運動を持つインクジェットタイプのプリンタを使用する。

#### 【0105】

電子技術自体に関連する必要のない別の実施形態では、ここで述べる方法と装置は、他の市販されている印刷技術では達成できない高性能セラミック被膜を可能にする。例として、高誘電率セラミックデバイスを、ポリマー結合剤を持つ有機溶剤のバリウムチタン酸塩のスラリーを堆積して生成し、高品質被膜を形成できる。バリウムチタン酸塩に対する化学的前駆物質（バリウムアルコキシドおよびチタンアルコキシド）を溶液に添加して、セラミック生成を促進し、その結果被膜の低温焼成により高誘電率セラミックを生成する。

#### 【0106】

本発明で述べる技術を利用し、非真空、無電界、電気相互接続を一体化した非電気メッキ高速プロセスを使用して、金およびパラジウムを堆積できる。この技術を拡張して銅とロジウムを堆積し、インクジェット印刷によって、マルチチップモジュール、硬質・硬質-軟質・軟質・印刷配線基板を製作した。この技術は、金属、セラミック、カプトン（登録商標）および紙などの各種基板上に幾つかの金属を堆積できる。

#### 【0107】

これら技術を用いた実験で、各種基板上に、優秀な特性を持った金、銅、パラジウムおよびロジウムの堆積を得た。特にこの堆積物の利点は、（a）ほぼすべての所望する厚さを持つ、（b）穴やひび割れがない（SEM EDA Xによる評価）、（c）連続的、電氣的導電性を持つ、（d）基板への接着性がよい、などである。

#### 【0108】

これらの特性は多くの利益を提供し、それらから、ここで述べていない多くの電氣的および非電氣的用途が当業者には容易に明らかになるであろう。さらに理解する目的で、ここで述べた堆積技術の利点を上げると以下ようになる。

- ・真空金属蒸着技術によらずに実現できる。
- ・パターン製作にレジストが不用
- ・CAD/CAMデータを使用して、インクジェット印刷などのコーティング技術によって堆積を制御できる。
- ・外観、耐久性、平滑潤滑性、表面保全性に関して、電気メッキコーティングと同等またはそれ以上の金属コーティング性能を得る。
- ・低温堆積プロセスを使用でき、使用範囲80℃～250℃の広範囲の基板に利用できる。
- ・合成の容易な空気安定金属複合体をベースにしており、(1) イソプロピルアルコールやエチルアセテートなどの反応制御の低い溶媒に溶解され、(2) 良好な被膜形成特性を持ち、(3) 低い熱分解温度を持ち、(4) 赤外線、UV、CO<sub>2</sub> レーザ、アルゴンイオンレーザ、およびIRランプなどの適当なコヒーレントまたは非コヒーレント光を照射することにより、熱分解して金属を生成する。
- ・厚膜および薄膜の両方を堆積できる。
- ・下水の大部分の組成であるCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>を用いるため、環境にやさしい。
- ・(a) 高溶解度、基板に配分しやすい溶液をつくり、(b) 熱分解/光分解で容易に分解し、(c) 高い金属添加、(d) 室温での高い安定性、(e) 適度なシェルフ寿命、を持つ空気安定前駆物質を提供する。
- ・ほとんどすべての印刷技術に適合する。
- ・温度または光化学的分解に適合する。

#### 【0109】

##### 実施例

##### 実施例1—銅トレース

銅トレースは、窒素ドナー分子と共に銅(II)ギ酸塩溶液を堆積して調製できる。2.0gの銅(II)ギ酸塩四水化を100mlの丸底フラスコに取り、それに6.8gのシクロヘキシルアミンを加える。混合液を約5～6日間、室温(25～30°)で攪拌し、均一粘性体を得る。別の0.5gのシクロヘキシルアミンを加えて、さらに24時間連続攪拌すると、濁ったペーストが得られる。

約2 gのシクロヘキシルアミンを加えて、溶液の粘度を変える。インクジェットプリンタを使用して、約25  $\mu\text{m}$ 幅、0.2  $\mu\text{m}$ 高さで直線状に溶液を分配する。次に堆積された溶液をマイクロ波で10秒間加熱すると、ほぼ純粋な銅トレースが生成される。

#### 【0110】

##### 実施例2－絶縁体

4.5 gのカイナー721 PVDFを使用して、NMP 5.6 gの結合剤を溶解する。混合液を120℃に加熱して、確実にPVDFに0.97 gのアルミナを完全に溶解させ、酸化物パウダーを加える。スラリーを24時間混ぜる。印刷方法に依存して、NPMを使用してスラリーの粘度を調整する。

#### 【0111】

##### 実施例3－誘電体

特定の例では、バリウムチタン酸塩誘電体材料を生成できる。100 ml丸底フラスコの30 mlのイソプロピルアルコール中に10 gのチタン(IV)イソプロポキシドを入れ、バーで攪拌する。50 mlビーカー中に、4 gのイソブチル酸と5.5 gのアクリル酸を取り、20 mlのイソプロピルアルコール中で溶解する。この混合酸溶液を、上のチタン(IV)イソプロポキシドチタンの溶液に攪拌しながら静かに加える。室温で3時間、攪拌を続ける。透明な溶液が得られる。得られた溶液23.2 mlを取り、約80 mlのイソプロピルアルコール中で溶解している、7 gのバリウム過塩素酸塩の溶液に加える。この混合液を1時間攪拌し、透明な溶液を得る。この透明溶液は印刷可能である。

#### 【0112】

##### 実施例4－混合金属酸化物

混合金属酸化物は、金属硝酸塩とアクリル酸の混合水溶液にとり、これを低温度で熱分解し、有機物のない金属酸化物を生成することにより調製できる。金属硝酸塩と不飽和カルボン酸の相対量を調整し、効果的に低温度で有機物を完全酸化させる。結晶度を改良するにた、短い焼結期間を必要とする。この方法を使用して、タイプ $\text{LiAl}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_x$ 、 $\text{LiCoO}_2$ と $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等のドーピングと非ドーピング金属酸化物を準備する。

## 【0113】

特定の実験では、46.46 gの $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を、400 mlのガラスビーカーで約90 mlの水に溶解した。この溶液に、21.60 gのアクリル酸を加える。これを約1時間攪拌する。6.89 gのリチウム硝酸塩を加え、溶解するまで攪拌する。7.5 gの $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ を加え、その溶液を室温で14時間攪拌する。このサンプルは実施例1と同様に印刷できる、印刷溶液はマイクロ波加熱を使用して金属酸化物を分解する。

## 【0114】

同様の手順を使用して、広範囲の金属酸化物（例えば $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）を、グループIB、IIB、IIIBとB、IVAとB、VAとB、VIAおよびVIIの金属、およびランタン系列元素とアクチニド元素からのドーパントによりドーピングできる。

## 【0115】

## 実施例5－バッテリーカソード

4.5 gのカイナー721 PVDFを使用して、NMP 5.6 gの結合剤を溶解する。混合液を120℃に加熱して、確実にPVDFに0.89 gの $\text{LiCoO}_2$ を完全に溶解させ、1 gのChevronアセチレンブラックと5.5 gのLonza KS6グラファイトを加える。スラリーを12時間混ぜる。印刷方法に依存して、NPMを使用してスラリーの粘度を調整する。上の混合液はスクリーン印刷される。

## 【0116】

## 実施例6－電解質

1.4 gのカイナー721 PVDFを、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの2:1混合の8.6 g中で、30分間105℃に加熱して溶解し、このジメチルカーボネートは1Mのリチウムヘキサフルオロリン酸塩を含む。1 gポリエチレンパウダーを混合液に加え、スラリーを1時間混合する。混合液は電極表面上に印刷できる。

## 【0117】

## 例7－バッテリーカソード

2.96 gのチタン（IV）硝酸塩と2.84 gのチタン（IV）イソプロポキシドを、35 mlのイソプロピルアルコールに溶解する。混合液を2時間攪拌する。インクジェット印刷後、CO<sub>2</sub> レーザで分解し、TiO<sub>2</sub> の薄膜を得る。

【0118】

#### 結論

回路および多層電子コンポーネント、およびその他の用途のコンポーネントを形成する特定の実施形態と用途を開示してきた。しかし当業者には、すでに述べた以外の多くの別の変更が、本発明の概念から逸脱することなく可能であることは明らかである。したがって、本発明の主題は、添付の特許請求の範囲を除いて制約されることはない。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

回路および多層電子コンポーネントを形成する方法の概略図である。

##### 【図2】

本発明の主題に従って製作されるキャパシタの断面図である。図2Bは、図2Aのキャパシタの平面図である。

##### 【図3】

本発明に従って製作されるダイオードの断面図である。

##### 【図4】

本発明の主題に従って製作されるトランジスタの断面図である。

##### 【図5】

本発明の主題に従って製作される抵抗の断面図である。

##### 【図6】

本発明の主題に従って製作されるインダクタの断面図である。図6Bは、図6Aのインダクタの平面図である。

##### 【図7】

本発明の主題に従って製作されるバッテリーの断面図である。

##### 【図8】

本発明の主題に従って製作されるバッテリーとキャパシタを含む集積化電子コン

ポーネント回路の断面図である。

【図 9】

印刷プロセスを制御するCAD/CAMを使用して、金属、セラミック、およびポリマーを堆積するインクジェット印刷プロセスの概要図である。

【図 10】

集積機能デバイスを持つバッテリー積層の分解ユニット電池構造の概要図である。

【図 11】

改良したパワーキャパシタの交互に組合わさった電極構造の概要図である。

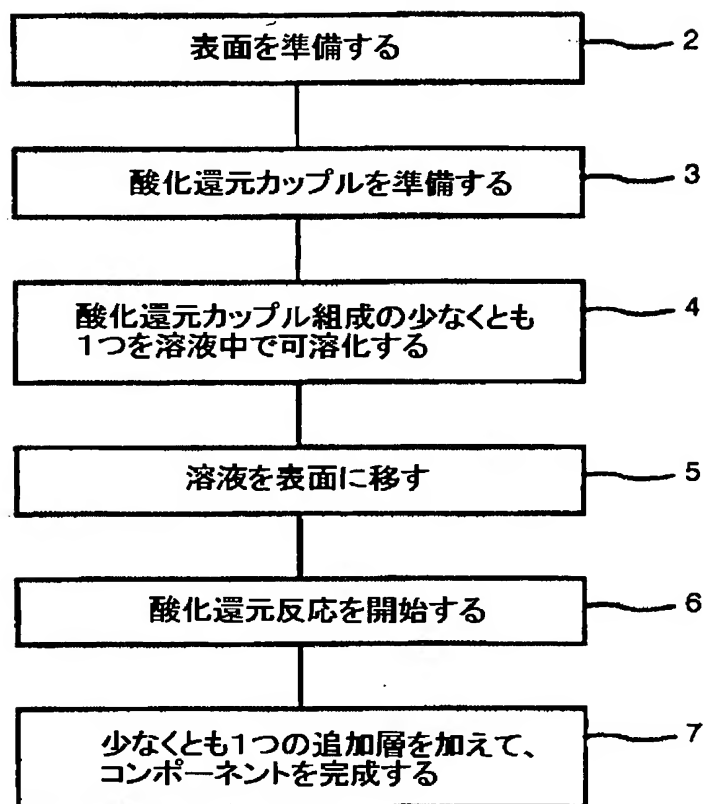
【図 12】

理論的特性エネルギー密度対等価重量、および特定の充電バッテリーシステムの電池電圧を示すグラフである。



【図1】

FIG. 1



【図2】

FIG. 2A

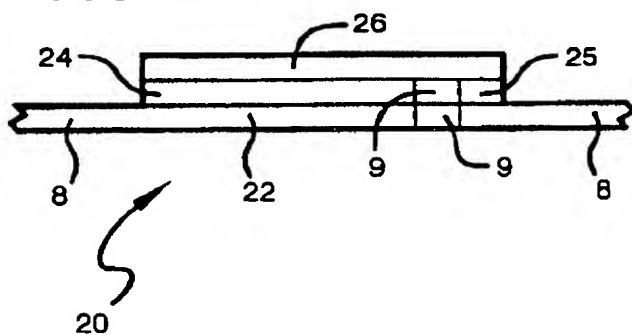
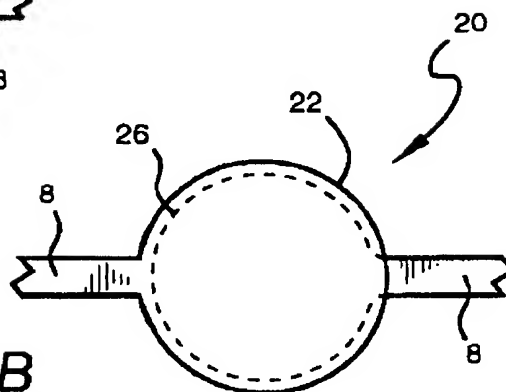
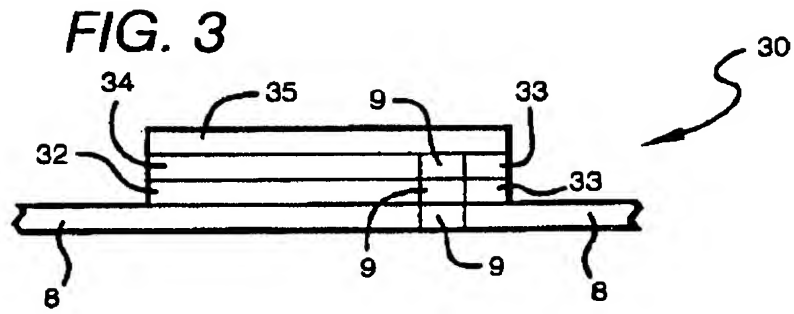


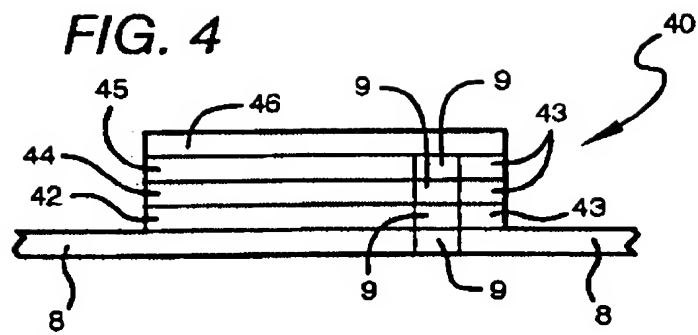
FIG. 2B



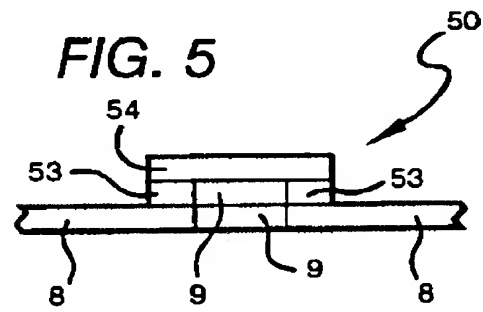
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

FIG. 6A

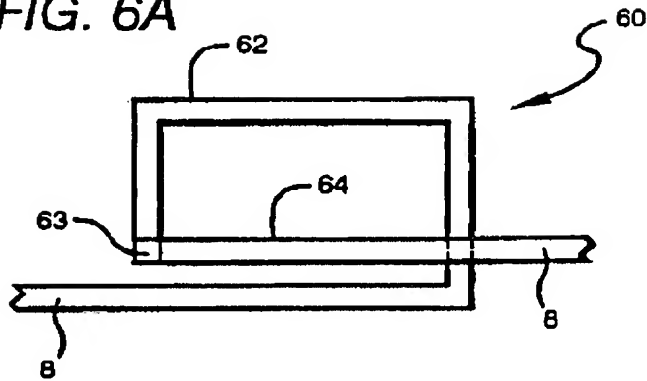
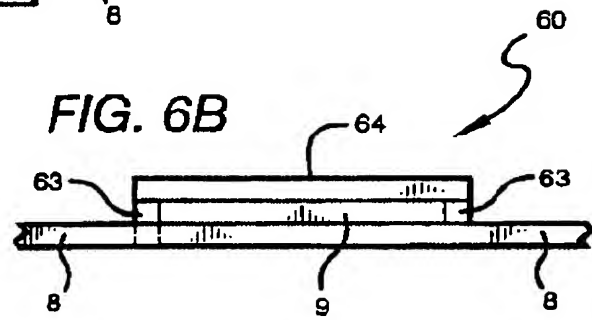
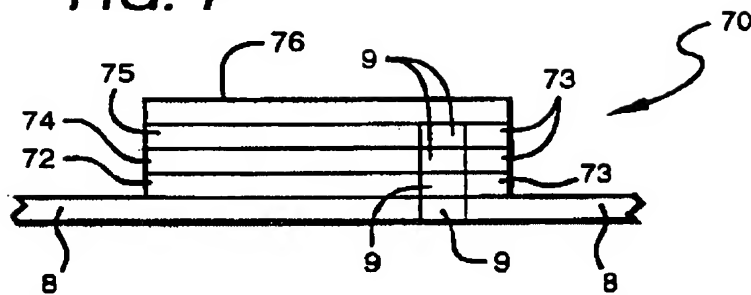


FIG. 6B



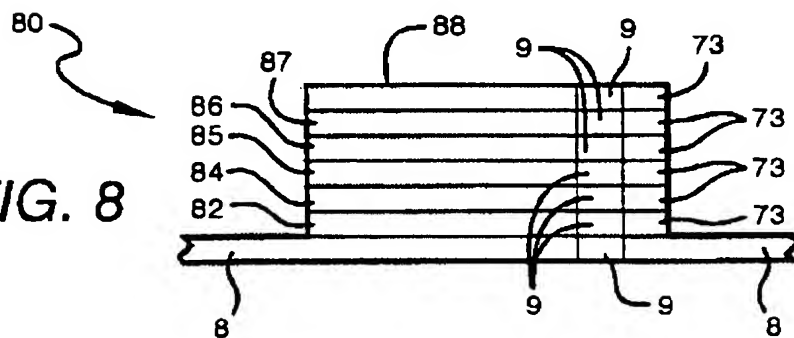
【図7】

FIG. 7



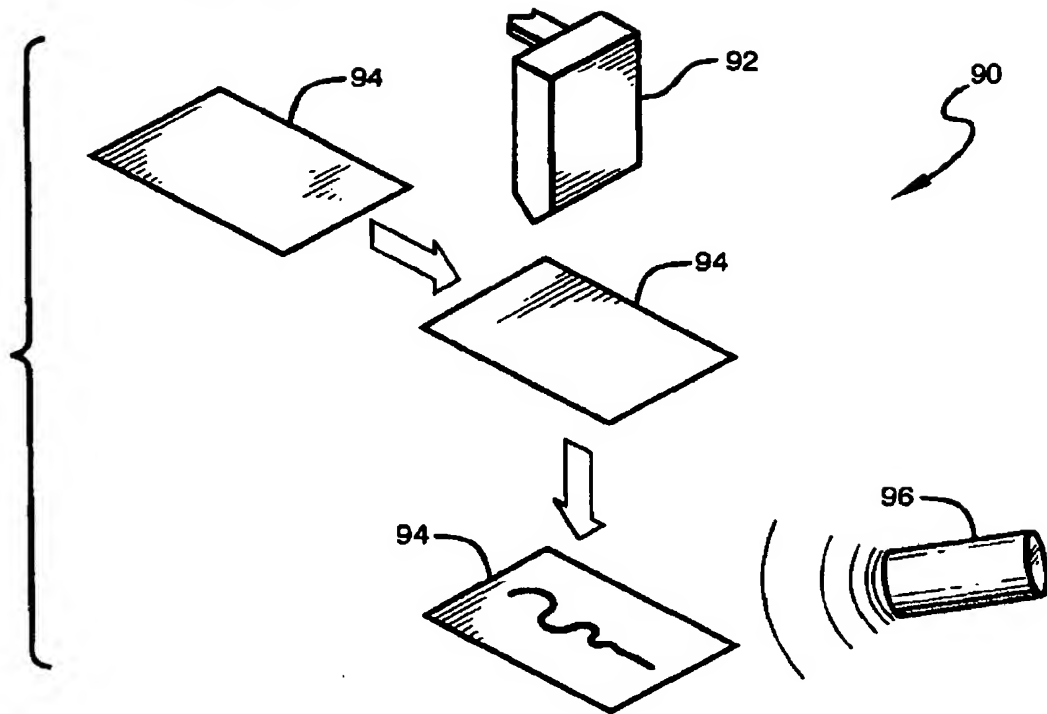
【図8】

FIG. 8



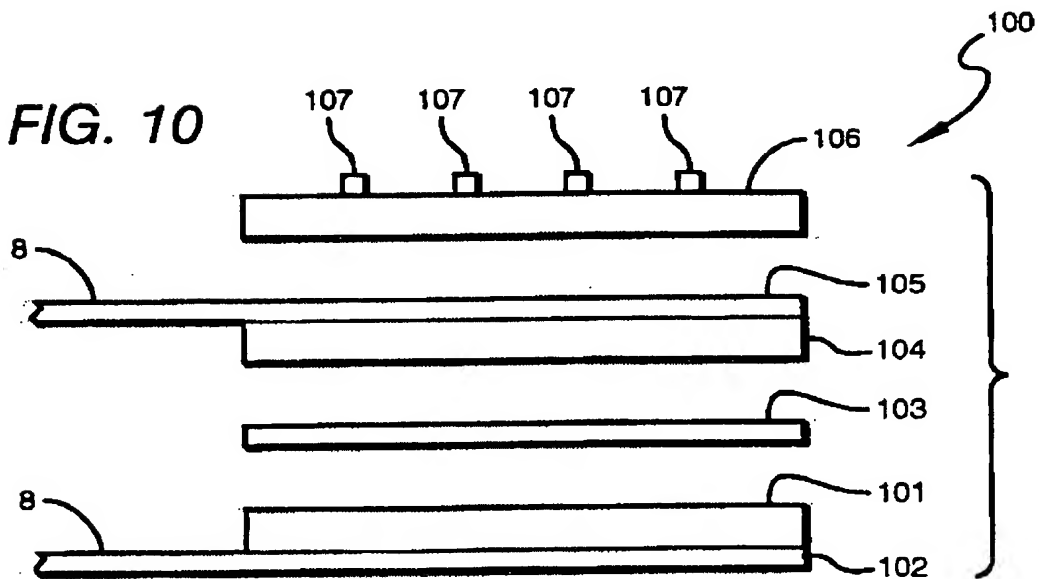
【图 9】

**FIG. 9**

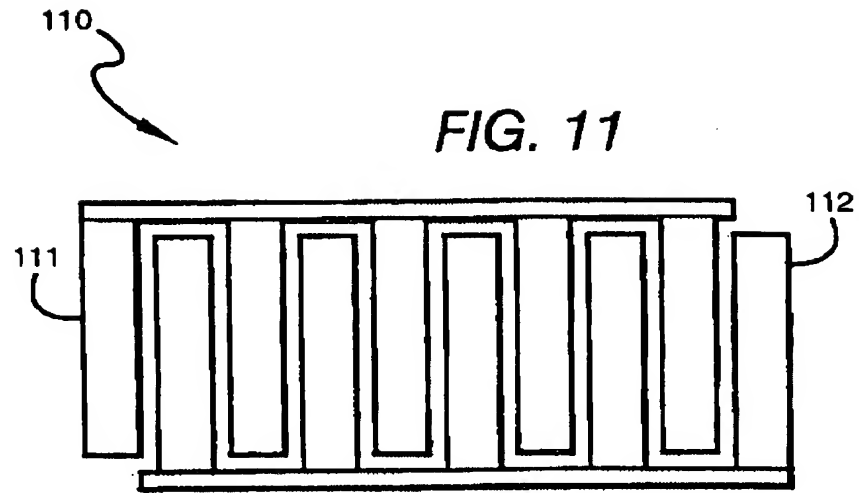


【図 10】

**FIG. 10**



【図11】



【図12】

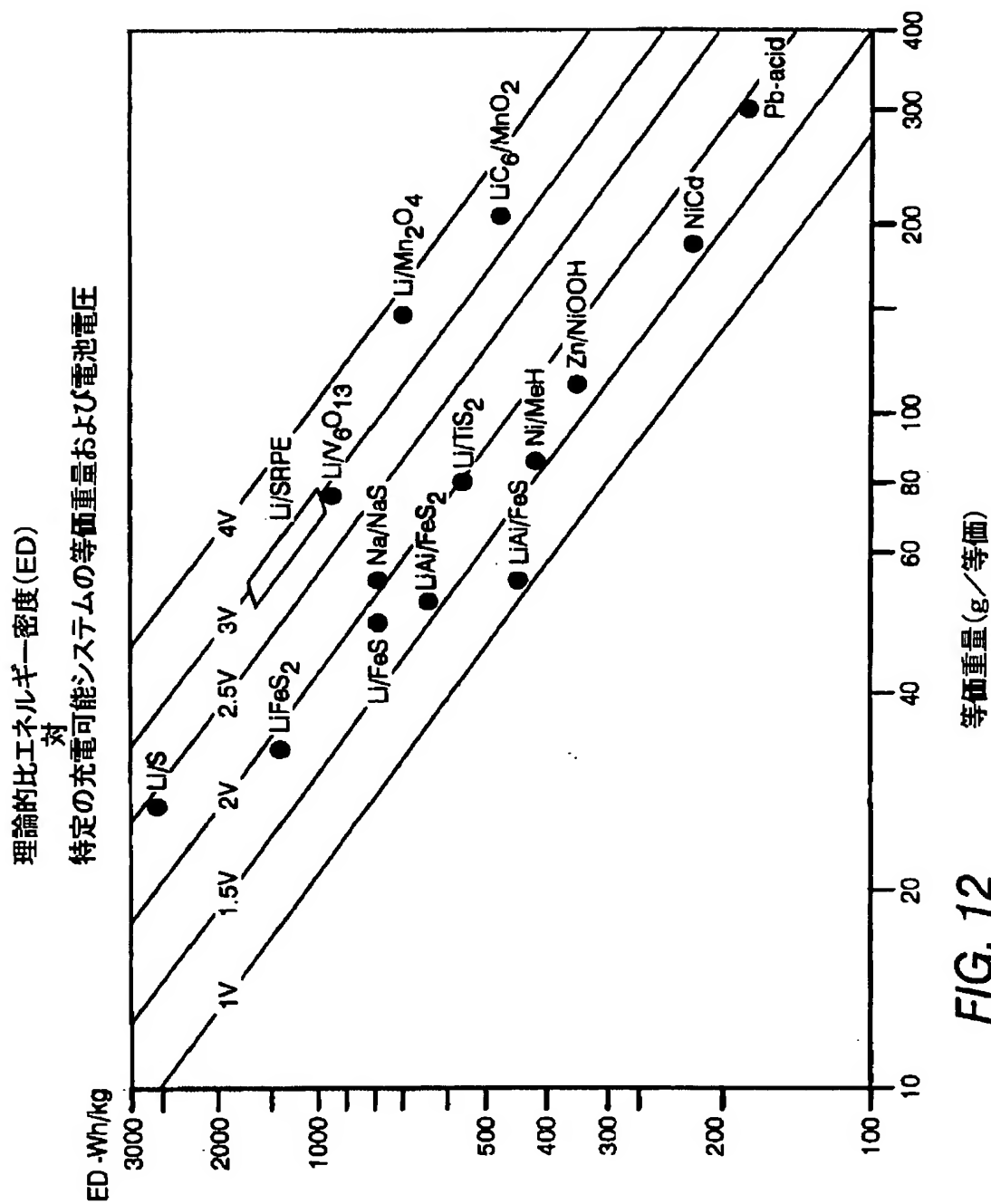


FIG. 12

【手続補正書】特許協力条約第19条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成11年9月29日(1999.9.29)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面を準備し、  
酸化剤と還元剤から構成される酸化還元カップルを準備し、  
少なくとも1つの前記酸化剤と還元剤を第1の溶液中で可溶化し、  
前記第1溶液を所望するパターンで表面に塗布して、第1層を形成し、  
前記第1層内で酸化還元反応を開始し、及び  
少なくとも1つの追加層を加えてコンポーネントを完成する、  
ことを含む電子コンポーネントを印刷する方法。

【請求項2】 前記コンポーネントが能動コンポーネントを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記コンポーネントが集積化コンポーネントを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項4】 前記コンポーネントが電源を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項5】 前記コンポーネントがバッテリーを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項6】 前記少なくとも1つの酸化剤と還元剤が金属を含有する化合物を含み、その金属は銅、鉄、コバルト、錫、金、銀、パラジウム、プラチナ、ニッケル、リチウム、アルミニウムおよびチタンからなるリストより選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項7】 前記酸化剤が強酸化剤であり、また前記還元剤が強還元剤である、請求項1に記載の方法。

【請求項 8】 前記酸化還元カップルが、ギ酸塩、硝酸塩、アルコキシド硝酸塩、アルコキシド過塩素酸塩、アセテート硝酸塩、アクリレート硝酸塩からなるリストより選択される材料を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】 溶液を塗布するステップが、少なくとも 1 つのスタンプ、回転プレートおよびジェットを使用して、前記第 1 溶液を堆積するステップを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】 少なくとも 1 つの層が電解質を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】 前記酸化還元反応が基本的に純粋の金属から構成される前記第 1 層を生成する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】 前記酸化還元反応が基本的に混合金属酸化物から構成される前記第 1 層を生成する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】 前記酸化還元反応を開始するステップが、マイクロ波放射で塗布した溶液を照射することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】 前記コンポーネントを完成するステップが、第 2 酸化剤と第 2 還元剤を含む第 2 酸化還元カップルを準備し、少なくとも 1 つの第 2 酸化剤と第 2 還元剤を第 2 溶液中で可溶化し、前記第 2 溶液を前記第 1 層上に堆積し、第 2 溶液中で酸化還元反応を開始する、ステップを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】 前記コンポーネントがバッテリーを備え、前記塗布するステップが、少なくとも 1 つのスタンプ、回転プレートおよびジェットを使用して前記第 1 溶液を堆積することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】 第 2 酸化剤と第 2 還元剤を含む第 2 酸化還元カップルを準備し、少なくとも 1 つの前記第 2 酸化剤と第 2 還元剤を第 2 溶液中で可溶化し、前記第 2 溶液の連続堆積物を堆積し、前記連続堆積物中で酸化還元反応を開始して、相互に離れている前記コンポーネントの少なくとも 2 つの層を電氣的に連結する固体導体を生成する、



ことをさらに含む、請求項1に記載の方法。

【請求項17】 表面に塗布する前記第1溶液が重量で5%以下の粒子を含む、請求項1～16のいずれかに記載の方法。

【請求項18】 表面に塗布する前記第1溶液が重量で2%以下の粒子を含む、請求項1～16のいずれかに記載の方法。

【請求項19】 請求項1～16の方法のいずれかにより、複数のコンポーネントを印刷し、

前記第1溶液を、前記複数のコンポーネントの少なくとも2つに接続するパターンで表面に塗布し、前記パターンで酸化還元反応を開始して、少なくとも前記2つのコンポーネント間に導電トレースを生成する、

ことを含む、電子回路を印刷する方法。

【請求項20】 前記パターンが、 $10\mu\text{m}$ 未満の横方向解像度を有する、請求項19に記載の方法。

【請求項21】 前記回路がトランジスタ、電源およびキャパシタを含む、請求項19に記載の方法。

【手続補正書】 特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】 平成12年10月27日 (2000. 10. 27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 特許請求の範囲

【補正方法】 変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面を準備し、

酸化剤と還元剤から構成される酸化還元カップルを準備し、

前記酸化剤と還元剤少なくとも1つを、重量で5%以下の粒子を含む第1の溶液中で可溶化し、

前記第1溶液を所望するパターンで表面に塗布して、第1層を形成し、

前記第1層内で酸化還元反応を開始し、

少なくとも1つの追加層を加えてコンポーネントを完成する、

ことを含む電子コンポーネントを印刷する方法。

【請求項2】 前記コンポーネントが能動コンポーネントを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記コンポーネントが集積化コンポーネントを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項4】 前記コンポーネントが電源を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項5】 前記コンポーネントがバッテリーを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項6】 前記少なくとも1つの酸化剤と還元剤が金属を含有する化合物を含み、該金属は銅、鉄、コバルト、錫、金、銀、パラジウム、プラチナ、ニッケル、リチウム、アルミニウムおよびチタンからなるリストより選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項7】 前記酸化剤が強酸化剤であり、また前記還元剤が強還元剤である、請求項1に記載の方法。

【請求項 8】 前記酸化還元カップルが、ギ酸塩、硝酸塩、アルコキシド硝酸塩、アルコキシド過塩素酸塩、アセテート硝酸塩、アクリレート硝酸塩からなるリストより選択される材料を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】 塗布が、少なくとも 1 つのスタンプとジェットを使用して、前記第 1 溶液を堆積することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】 少なくとも 1 つの前記第 1 層または少なくとも 1 つの追加層が電解質を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】 前記酸化還元反応が純粋の金属から構成される前記第 1 層を生成する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】 前記酸化還元反応が混合金属酸化物から構成される前記第 1 層を生成する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】 前記酸化還元反応を開始するステップが、マイクロ波放射で塗布した溶液を照射することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】 前記コンポーネントの完成が、  
第 2 酸化剤と第 2 還元剤を含む第 2 酸化還元カップルを準備し、  
少なくとも 1 つの第 2 酸化剤と第 2 還元剤を第 2 溶液中で可溶化し、  
前記第 2 溶液を前記第 1 層上に堆積し、第 2 溶液中で酸化還元反応を開始する  
、  
ステップを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】 前記コンポーネントがバッテリーを備え、  
前記塗布が、少なくとも 1 つのスタンプ、回転プレートおよびジェットを使用して前記第 1 溶液を堆積することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】 第 2 酸化剤と第 2 還元剤を含む第 2 酸化還元カップルを準備し、

少なくとも 1 つの前記第 2 酸化剤と第 2 還元剤を第 2 溶液中で可溶化し、

前記第 2 溶液の連続層を堆積し、前記連続層中で酸化還元反応を開始して、相互に離れている前記コンポーネントの少なくとも 2 つの層を電氣的に連結する固体導体を生成する、

ことをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項17】 表面に塗布する前記第1溶液が重量で2%以下の粒子を含む、請求項1～16のいずれかに記載の方法。

【請求項18】 請求項1～16の方法のいずれかにより、複数のコンポーネントを印刷し、

前記第1溶液を、前記複数のコンポーネントの少なくとも2つに接続する所望するパターンで表面に塗布し、酸化還元反応を開始して前記所望するパターンで少なくとも前記2つのコンポーネント間に導電トレースを生成する、

ことを含む、電子回路を印刷する方法。

【請求項19】 前記パターンが、 $10\mu\text{m}$ 未満の横方向解像度を有する、請求項17に記載の方法。

【請求項20】 前記回路がトランジスタ、電源およびキャパシタを含む、請求項17に記載の方法。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US98/23088
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(6) : B05D 3/00, 5/12; H01M 4/32, 4/34, 4/36, 4/44, 4/48, 4/54, 4/58 US CL : Please See Extra Sheet. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 427/535, 537, 539, 543, 544, 553, 575, 115, 123, 125, 126.3, 126.4, 126.5, 126.6; 429/218, 220, 221, 223, 219, 188, 189, 193 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Please See Extra Sheet.		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X -- Y	BAUM et al. Process for Photochemical Catalysis of Electroless Copper Plating onto Polymeric Substrates. IBM Technical Disclosure bulletin, November 1990, Vol. 33, No. 6B, pages 297-298.	1, 6-7, 9-11, 17-18 ----- 2-5, 8, 14-15, 19-21
X -- Y	BAUM et al. Photoselective Catalysis of Electroless Copper Solutions for the Formation of Adherent Copper Films onto Polyimide. Chem. Mater. 1991, Vol. 3, No. 4, pages 714-720.	1, 6-7, 10-11, 14, 17-18 ----- 2-5, 8-9, 15-16, 19-21
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but, later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 JANUARY 1999		Date of mailing of the international search report 01 MAR 1999
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer B. Handley MARIANNE L. PADGETT Telephone No. (703) 308-0662

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No.  
PCT/US93/25088

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X -- Y	BAUM et al. 'Photoselective Circuitization of Dielectrics Via Electroless Plating of Metals'. In: Metallized Plastics 3: Fundamental and Applied Aspects. Edited by Mittal, New York: Plenum Press. 1992, pages 9-17, especially 9, 11 and 15.	1, 6-7, 9-11, 14, 17-18 ----- 2-5, 8, 15-16, 19-21
Y	US 5,116,582 A (COOPER et al.) 26 May 1992 (26/05/92), see column 1, lines 15-37.	13
X	US 3,653,967 A (BEAUCHAMP et al.) 04 April 1972 (04/04/72), see Abstract; column 2, lines 6-35; Example II, claims.	1-8, 10, 17-18
X -- Y	US 5,756,146 A (LEE et al.) 26 May 1998 (26/05/98), see Abstract; column 6, line 55 - column 7, lines 17 and 53 - column 8, line 35; and column 9, lines 1-34 and 61-68.	1, 6-7, 10-11, 14, 17-18 ----- 2-5, 16, 19-21
X -- Y	US 5,344,728 A (OVSHINKSY et al.) 06 September 1994 (06/09/94), see abstract; column 9, line 32 - column 10, line 42; column 16, lines 7-62; and column 17, lines 11-47.	1-8, 10, 14, 17-18 ----- 9, 12
A	US 4,863,484 A (BEAUCHAMP et al.) 05 September 1989 (05/09/89), see Abstract; columns 5-8 and claims.	1-10, 12, 14, 17-18
X -- Y	US 4,775,556 A (KRAUSE et al.) 04 October 1988 (04/10/88), see Abstract; column 1, lines 10-25; column 2, lines 55-64; column 3, lines 21-68; column 4, lines 6-59; Table 1; column 5, lines 13-23; column 7, lines 3-60, Examples, especially 19 and claims.	1-3, 6-8, 10-11, 17-18 ----- 4-5, 9, 14-16, 19-21
X	US 4,670,122 A (MATHUR et al.) 02 June 1987 (02/06/87), see Abstract; column 3, line 33 - column 4, lines 25 and 40-68.	1-10, 12, 14-15, 17-18
X -- Y	US 4,576,689 A (MAKKAIEV et al.) 18 March 1986 (18/03/86), see Abstract, Examples, claims, especially 1, 11 and 13.	1, 3, 6-7, 10-11, 14, 17-18 ----- 8-9, 19-21

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US98/25088

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:  
US CL :

427/553, 115, 123, 125, 125.3, 126.4, 126.5, 126.6; 429/218, 220, 221, 223, 219, 188, 109, 193

B. FIELDS SEARCHED

Electronic data bases consulted (Name of data base and where practicable terms used):

APS

search terms:redox, ?oxidizer?, ?oxidation?, ?reducer?, reduction?, microwave#, solution, solvat?, solubiliz?,  
dispersion#

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H01M 10/40		H01G 4/06	101 5H050

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW

Fターム(参考) 5E032 AB01 BA04 BB01 CB01  
5E070 AA01 AB02 CB02  
5E082 AB03 BC39 FG04 FG46  
5E343 AA01 AA02 AA07 AA14 AA15  
AA16 AA17 AA19 AA22 AA26  
BB13 BB23 BB24 BB25 BB28  
BB34 BB43 BB44 BB45 BB48  
BB49 BB59 BB72 CC25 CC33  
CC46 DD01 DD03 DD13 DD20  
EE02 EE42 GG08  
5H029 AJ14 AK03 AM03 AM07 AM16  
BJ12 CJ14 CJ18 CJ22 CJ28  
DJ16 EJ03 EJ11 EJ12 HJ01  
HJ04  
5H050 AA19 BA17 CA08 CA09 CB02  
FA02 FA17 FA18 GA10 GA22  
HA01



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
【部門区分】第7部門第2区分  
【発行日】平成18年1月19日(2006.1.19)

【公表番号】特表2002-523892(P2002-523892A)  
【公表日】平成14年7月30日(2002.7.30)  
【出願番号】特願2000-566044(P2000-566044)  
【国際特許分類】

【手続補正書】  
【提出日】平成17年11月22日(2005.11.22)  
【手続補正1】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】特許請求の範囲  
【補正方法】変更  
【補正の内容】  
【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面を準備し、  
酸化剤と還元剤から構成される酸化還元カップルを準備し、  
前記酸化剤と還元剤少なくとも1つを、重量で5%以下の粒子を含む第1の溶液中で可溶化し、  
前記第1溶液で表面全体をコートするのでなく、マスクを使用しない印刷工程で決められる所望するパターンで前記第1溶液を表面に塗布して、第1層を形成し、  
前記第1層内で酸化還元反応を開始し、  
少なくとも1つの追加層を加えてコンポーネントを完成する、  
ことを含む電子コンポーネントを印刷する方法。

【請求項2】 前記コンポーネントが電源を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記コンポーネントがバッテリーを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項4】 前記少なくとも1つの酸化剤と還元剤が金属を含有する化合物を含み、  
該金属は銅、鉄、コバルト、錫、金、銀、パラジウム、プラチナ、ニッケル、リチウム、  
アルミニウムおよびチタンからなる群より選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項5】 前記酸化還元カップルが、ギ酸塩、硝酸塩、アルコキシド硝酸塩、アルコキシド過塩素酸塩、アセテート硝酸塩、アクリレート硝酸塩からなる群より選択される材料を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項6】 塗布が、スタンプとジェットの少なくとも1つを使用して、前記第1溶液を堆積することを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項7】 少なくとも1つの前記第1層または少なくとも1つの追加層が電解質

を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】 前記酸化還元反応が基本的に金属から構成される前記第 1 層を生成する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】 前記酸化還元反応が基本的に混合金属酸化物から構成される前記第 1 層を生成する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】 前記酸化還元反応を開始するステップが、マイクロ波放射で塗布した溶液を照射することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】 前記コンポーネントの完成が、  
第 2 酸化剤と第 2 還元剤を含む第 2 酸化還元カップルを準備し、  
第 2 酸化剤と第 2 還元剤の少なくとも 1 つを第 2 溶液中で可溶化し、  
前記第 2 溶液を前記第 1 層上に堆積し、第 2 溶液中で酸化還元反応を開始する、  
ステップを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】 前記コンポーネントがバッテリーを備え、  
前記塗布が、スタンプおよびジェットの少なくとも 1 つを使用して前記第 1 溶液を堆積することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】 第 2 酸化剤と第 2 還元剤を含む第 2 酸化還元カップルを準備し、  
前記第 2 酸化剤と第 2 還元剤の少なくとも 1 つを第 2 溶液中で可溶化し、  
前記第 2 溶液の連続層を堆積し、前記連続層中で酸化還元反応を開始して、相互に離れている前記コンポーネントの少なくとも 2 つの層を電氣的に連結する固体導体を生成する、  
ことをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】 請求項 1 の方法により、複数のコンポーネントを印刷し、  
前記第 1 溶液を、前記複数のコンポーネントの少なくとも 2 つに接続する所望するパターンで表面に塗布し、酸化還元反応を開始して前記所望するパターンで少なくとも前記 2 つのコンポーネント間に導電トレースを生成する、  
ことを含む、電子回路を印刷する方法。

【請求項 15】 前記パターンが、 $10\ \mu\text{m}$ 未満の横方向解像度を有する、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】 前記回路がトランジスタ、電源およびキャパシタを含む、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 17】 前記還元剤および酸化剤がそれぞれ所望のパターンで表面に塗布される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 18】 表面を準備し、  
酸化剤と還元剤から構成される酸化還元カップルを準備し、  
前記酸化剤と還元剤の少なくとも 1 つを、重量で 5 % 以下の粒子を含む第 1 の溶液中で可溶化し、  
マスクを使用しない印刷工程で決められるトレースのパターンで前記第 1 溶液を表面に塗布して、第 1 層を形成し、  
表面全体にエネルギーを加え、  
前記第 1 層内で酸化還元反応を開始し、  
少なくとも 1 つの追加層を加えてコンポーネントを完成する、  
ことを含む電子コンポーネントを印刷する方法。